Ueber einige galvanische Eigenschaften

von

wässerigen Metallsalzlösungen.

Inaugural-Dissertation

welche mit Genehmigung

der philosophischen Facultät der königl. Universität Breslau

zur Erlangung der Doctorwürde

Freitag den 20. December 1878

Mittags 12 Uhr

im

Musiksaale der Universität

öffentlich vertheidigen wird

Karl Freund

gegen die Herren

E. Herrmann, cand. phys. und **G. Zickerow,** Dr. phil.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Breslau, 1878.

Buchdruckerei Lindner.

Herrn

Professor Dr. E. Dorn

in innigster Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543119_0076

EINLEITUNG.

Schaltet man in einen Theil eines galvanischen Stromkreises, welcher von einer Flüssigkeit gebildet wird, ein poröses Diaphragma ein, so werden vermöge einer gewissen mechanischen Wirkung des galvanischen Stromes Theilchen des flüssigen Leiters durch das Diaphragma hindurch transportirt.

Diese Erscheinung, meist wenig zutreffend als „electrische Endosmose", von E. du Bois Reymond als „kataphorische Wirkung des Stromes" bezeichnet, war zwar schon seit dem Anfang dieses Jahrhunderts beobachtet worden, aber eine genaue Kenntniss derselben und ihrer Gesetze verdanken wir einer Abhandlung des Hrn. G. Wiedemann „Ueber die Bewegung von Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule".[1])

Von den Gesetzen, welche Hr. Wiedemann für die erwähnten Erscheinungen gefunden hat, scheint besonders dasjenige, welches behauptet, dass[2])

> „*die Druckhöhe, welche der Fortführung der Flüssigkeit durch die bewegende Kraft des galvanischen Stromes das Gleichgewicht hält, bei verschiedenen Flüssigkeiten (unter sonst gleichen Umständen) dem Leitungswiderstand derselben direct proportional ist*",

schon deshalb noch nicht sicher festgestellt, weil es nur an verschieden concentrirten Kupfervitriollösungen bewiesen ist.

---

[1]) Pogg. Ann. 87. 1852. pag. 321. Daselbst, sowie in Wiedemanns Galvanismus Bd. 1. pag. 577 findet sich der vollständige Litteraturnachweis über diese Phänomene.

[2]) Pogg. Ann. 99. 1856. pag. 178.

Durch meinen hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. E. Dorn, zu einer erneuten Prüfung dieses Gesetzes an Lösungen verschiedener Salze veranlasst, war ich sehr bald genöthigt, auf die Bestimmung des galvanischen Leitungsvermögens dieser Elektrolyte einzugehen.

Demgemäss ist der erste Theil der vorliegenden Arbeit der Widerstands-Bestimmung der Salzlösungen (nach der Methode von Paalzow) gewidmet, der zweite enthält die mit denselben ausgeführten Druckversuche am Wiedemann'schen Diaphragmenapparat, der dritte endlich, welcher sich mehr als ein Anhang an den ersten anschliesst, giebt einige molekulartheoretische Betrachtungen über das specifische Leitungsvermögen der Leiter zweiter Ordnung.

I. THEIL.

WIDERSTANDS-BESTIMMUNGEN.

1. Methode.

Die beste Methode der Widerstandsbestimmung für Electrolyte ist jedenfalls die von Hrn. F. Kohlrausch ausgebildete mittelst der Wechselströme; da mir jedoch kein Dynamometer zur Verfügung stand, so entschloss ich mich, das von Hrn. Paalzow[1]) angegebene Verfahren anzuwenden.[2]) Um jedoch eine leichtere Bestimmung des Widerstandes bei verschiedenen Temperaturen zu ermöglichen, arrangirte ich den Apparat in folgender von Hrn. Paalzow's Anordnung etwas abweichender Weise: In zwei dickwandige Gläser (6,3 cm Durchm., 8 cm Höhe) *A* (Figur I) war nahe am Boden ein rundes Loch von etwa 1,5 cm Durchmesser gebohrt, in diese Oeffnungen wurden die beiden Enden einer Glasröhre mit Hülfe von Kautschukstopfen *D* vollständig dicht eingesetzt. Nachdem die so durch die Röhre communicirenden Gläser mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt waren, wurde in jedes eine nicht zu poröse Thonzelle *B*, welche eine amalgamirte cylindrische Zinkelectrode *C* und Zinkvitriollösung enthielt, gestellt und der Widerstand zwischen den Electroden nach der Brückenmethode mit Hülfe eines Universalwiderstandskasten von Siemens gemessen.

In der Brücke befand sich ein aperiodisches, durch einen davor aufgelegten Astasirungsmagneten nach du Bois Reymond astasirtes Galvanometer (von Siemens) mit glockenförmigem Magneten, (die Rollen enthalten 33286 Windungen von 3416 Siem. Widerstand). Die Ablesung geschah mit Fernrohr, Spiegel und Scala auf etwa 4 m Entfernung; als Stromquelle diente ein Chromsäureelement.

---

[1]) Pogg. Ann. 136. 1869. pag. 489. und Berl. Monatsber. 1868. pag. 486.

[2]) Da meine ersten Versuche in den Sommer 1876 fallen, so kannte ich die Arbeiten von Berggren, Wied. Ann. 1. 1877. pag. 499 und Svenson Inaug.-Diss. Lund 1877 noch nicht.

Der in angegebener Weise gefüllte Paalzow'sche Apparat stand in einem Wasserbade. Ein direct in Zehntelgrade getheiltes Geissler'sches Thermometer, für welches eine Correctionstabelle existirte, zeigte, indem es sich mit seinem Gefäss an die Mitte der Röhre anlehnte, die Temperatur des Wasserbades an. Die abgelesenen Temperaturen erfuhren, wenn nöthig, noch eine Correction für den herausragenden Faden nach der von Wüllner[1]) gegebenen Formel.

Vorher hatte ich mich mit Hülfe eines zweiten gleichen Thermometers überzeugt, dass die Temperatur im Wasserbade an verschiedenen Stellen keine merklichen Differenzen zeigte, wenn dasselbe während der Beobachtung genügend umgerührt wurde. Die Bereitwilligkeit mehrerer Commilitonen ermöglichte es mir, hierzu stets einen Hülfsbeobachter zu haben, welcher auf das Zeichen, dass der Widerstand richtig abgeglichen sei, sofort die Temperatur des Wasserbades und gleich darauf die der Zinkvitriollösung in den Thonzellen an zwei darin befindlichen kleinen Thermometern ablas.

Gewöhnlich wurden an ein und derselben Röhre mit derselben Füllung drei Messungen bei Temperaturen von etwa 10, 20, 30° rasch hintereinander ausgeführt, jedoch so, dass, nachdem das Wasserbad z. B. auf nahezu 10° regulirt war, mehrere Einzelmessungen bei wenig differirenden Temperaturen mit jedesmaliger genauer Angabe derselben notirt wurden, um dadurch eine Interpolation zu ermöglichen. In den unverzweigten Theil des Stromringes war ein Commutator eingeschaltet, der nach jeder Bestimmung innerhalb einer solchen Serie umgelegt wurde, ein zweiter Commutator in der Zuleitung zum Galvanometer gestattete eine Controle der etwa im Paalzow'schen Zweige vorhandenen Polarisation.

So wurden nacheinander von demselben Flüssigkeitsquantum drei verschieden lange Röhren gefüllt und ausgemessen. Die gesammte Lösung wurde vorher durch Auskochen von Luft befreit und abgekühlt. Ein Theil davon wurde für eine specifische Gewichtsbestimmung aufbewahrt; dasselbe geschah mit der Füllung jeder Röhre sofort nach Beendigung der Messung. Die Lösungen der salpetersauren Salze sind jedoch alle nur mit Hülfe einer Wasserluftpumpe von der in ihnen zurückgehaltenen Luft befreit worden.

---

1) Wüllner, Experimentalphysik, Bd. III. pag. 311. (III. Aufl.)

Endlich ist noch zu bemerken, dass die als Electroden dienenden amalgamirten Zinkcylinder einige Zeit vor dem Versuch in einem Quantum Zinkvitriollösung (gleicher Concentration wie in den Thonzellen des Paalzow'schen Apparates) abgekocht wurden; es hat sich dies von Hrn. v. Beetz empfohlene Verfahren zur Verhütung der Polarisation recht gut bewährt.

2. Die Calibrirung der Röhren.

Nachdem sich capillare Röhren nicht bewährt hatten, calibrirte ich drei weitere Röhren von ungefähr 90, 60, 30 cm Länge in folgender Weise: An die zu calibrirende Röhre wurde eine andere angeschmolzen, welche in der Mitte mit einem dicht eingeschliffenen Glashahn versehen und am anderen Ende in eine sehr feine Capillarspitze ausgezogen war. Mittelst einer Luftpumpe wurde die gesammte Röhre mit reinem Quecksilber gefüllt, ohne dass Luft darin zurückblieb. Darauf wurde sie vertical vor einem Kathetometer aufgestellt und mit dem Mikroskop desselben die Länge eines in ein Wägegläschen abgelassenen Quecksilberquantums ermittelt.

Dazu war ein Stück über der obersten Quecksilberkuppe eine Marke auf das Rohr geklebt; es wurde zuerst die Entfernung von der Marke bis zur Kuppe durch mehrfach repetirte Messung bestimmt, dann durch Oeffnen des Hahnes das Quecksilber in das Wägegläschen abgelassen und nun wieder die Entfernung von der Marke bis zu der (unteren) Kuppe gemessen. Die Differenz beider gemessenen Längen giebt die Menge des abgelassenen Quecksilberquantums. Die capillare Ausflussöffnung verhinderte das Herausfallen des Quecksilbers unter dem Hahn während der Dauer der Messungen vollkommen, so dass also wirklich die ausgeflossene Quecksilbermenge genau dasselbe Volumen repräsentirte, um welches sich das Quecksilber oben gesenkt hatte.

Aus dem Gewicht g des abgeflossenen Quantums und dem specifischen Gewicht σ des Quecksilbers bei der Temperatur der Messung ergiebt sich das Volumen v des betreffenden Röhrenstückes, dazu aus der Länge l desselben der mittlere Querschnitt q in ihm:

$$v = \frac{g}{\sigma} = ql$$

$$q = \frac{g}{\sigma l}$$

An jeder Röhre wurden drei Querschnitte ermittelt, dann wurden sie in passender Weise abgeschnitten, an den Enden glatt abgeschliffen und ihre Längen L mit dem Kathetometer gemessen.

Da man so mehrere Querschnitte kennt, so ist die Röhre als aus mehreren Kegelstumpfen zusammengesetzt anzusehen, also ihr Widerstand W[1])

$$W = \sum \frac{\lambda_i}{\sqrt{q_i \cdot q_{i+1}}} = \sum \frac{\lambda_i}{\frac{1}{2}(q_i + q_{i+1})},$$

dabei ist $\Sigma \lambda_i = L$ die Gesammtlänge der Röhre, λ_i die Höhe eines Conus.

Ich bezeichne die Röhren, von der längsten anfangend, mit *I*, *II*, *III*. Da *I* nach längerem Gebrauch zerbrach, so wurde eine Ersatzröhre *Ia* beschafft, die zuerst hergestellte Röhre *IIIb* ist wegen mangelhaften Calibers nur einmal benutzt worden. Die Röhre *III* hat durch Unvorsichtigkeit später eine kleine Verkürzung erfahren. Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Messungen, die Bedeutung von L und W ist die oben definirte, Q ist das arithmetische Mittel der Querschnitte q.

Tabelle 1.

Röhre	*I*	*II*	*III*
L (m) . . .	0,89895	0,59911	0,30096
Q (mm²) . .	33,1198	30,5013	32,6555
W (Siem.) .	0,027220	0,019666	0,009207
Röhre	***Ia***	***(IIIb)***	***IIIa***
L (m). . . .	0,89914	(0,30091)	0,25888
Q (mm²) . .	28,2232	—	—
W (Siem.) .	0,031820	(0,011510)	0,007968

Nach der Verkürzung von *III* war es nicht möglich, das oben beschriebene Verfahren zum Calibriren anzuwenden, deshalb wurde das Volumen der Röhre nach der von Hrn. v. Beetz[2]) zu gleichem Zwecke angegebenen Methode ermittelt, indem das Quantum Quecksilber, welches die Röhre ausfüllte, gewogen wurde. Es ist dann $W = \frac{L}{Q}$, wenn Q den mittleren Querschnitt der

1) Nach Siemens, Pogg. Ann. 110. 1860. pag. 3.
2) Pogg. Ann. 117. 1862. pag. 15.

Röhre, welcher sich aus der Wägung und Längenmessung wie früher ergiebt, bedeutet. Es war für III^a $Q = 32{,}4882$, die übrigen Zahlen finden sich bereits in der Tabelle 1.

Dies Verfahren enthält zugleich eine Bestätigung des früher für *III* gefundenen Werthes, denn berechnet man W für III^a aus dem Werthe von W für *III* unter der angenähert richtigen Annahme, dass die Widerstände den respectiven Längen proportional sind, so erhält man ein nur um 0,4 pCt. gegen den durch „Auswägung" ermittelten Werth differirendes Resultat.

3. Die Resultate der Messungen.

Ist für eine Temperatur der Widerstand der drei Röhren w_I, w_{II}, w_{III}, direct gemessen, so berechnet sich daraus der specifische Leitungswiderstand y folgendermaassen:

Der gemessene Widerstand w ist gleich dem Widerstand der in der Röhre enthaltenen Flüssigkeit, d. i. by, wenn b den Widerstand der Röhre in Quecksilber bedeutet, plus dem der Zuleitung bis zu den Enden der Röhre. Derselbe wird gleich x gesetzt und es wird angenommen, dass x bei allen drei Messungen gleich ist. Um diese Annahme im Experiment möglichst zu verwirklichen, wurden dieselben Thonzellen für alle Bestimmungen an den drei Röhren benutzt, ferner diese sowohl wie die Electroden immer in gleicher Stellung zu den Röhrenenden fixirt, ausserdem wurde die Flüssigkeit immer bis zu derselben Marke eingefüllt und endlich dafür gesorgt, dass die Temperatur in den Gläsern bis in die Thonzellen hinein bei correspondirenden Messungen annähernd übereinstimmte.

Weil es bequem ist, die specifische Leitungsfähigkeit des Quecksilbers gleich 10^8 zu setzen, so ist $b_i = W_i \; 10^8$.

So erhält man aus drei Gleichungen

$$w = x + by$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$x = \frac{1}{N}\left\{\sum w. \sum bb - \sum b. \sum wb\right\}$$

$$y = \frac{1}{N}\left\{3\sum wb - \sum w. \sum b\right\}$$

worin $$N = 3\sum bb - \sum b. \sum b$$

Die aus den Werthen von x, y und b rückwärts berechneten w rechtfertigen durch ihre geringe Abweichung von den beobachteten Werthen die oben eingeführte Annahme der Gleichheit der x für alle drei Röhren in genügender Weise.

Die specifische Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit k_t ist also, bezogen auf die des Quecksilbers $= 10^8$:

$$k_t = \frac{1}{y_t} .$$

Nun ist für die untersuchten Lösungen stets die Leitungsfähigkeit bei etwa 10, 20, 30° C. bestimmt, es ergiebt sich dadurch die für das Temperaturintervall 10 bis 30° genügende Interpolationsformel

$$k_t = k_o \left\{ 1 + \alpha t + \beta t^2 \right\}$$

Es scheint noch eine Bemerkung über die Art, in welcher der Werth w für eine gewisse Temperatur und Röhre gewonnen wurde, nothwendig.

Die aus einer jeden der früher beschriebenen Serien von Messungen und den entsprechenden, vom Hülfsbeobachter markirten, Temperaturen gezogenen Mittel ergaben zunächst für eine vollständige Widerstandsbestimmung (z. B. $CuSO_4$-Lösung No. 5) folgendes Schema:

Röhre	w.	t.	w.	t.	w.	t.
I.	11225,0	9,77	8798,0	20,38	7283,0	30,31
II.	8174,5	9,73	6376,0	20,48	5300,5	30,31
III.	3887,5	9,77	3036,5	20,41	2513,0	30,31
		9,77—0,05		20,42+0,00		30,21+0,05

Diejenigen Widerstände, welche nicht direct für die unten angeschriebene Temperatur gelten, werden nun durch lineare Interpolation aus den auf gleicher Horizontale stehenden Widerständen und Temperaturen auf dieselbe corrigirt. Die bei jeder definitiven Temperatur angeschriebenen Correctionen sind die für den aus dem Wasserbade herausragenden Faden des Thermometers. Zur endlichen Berechnung des specifischen Leitungswiderstandes dient dann das Schema:

Temperaturen:	9°,72	20°,42	30°,36
$w_{I.}$	11225,0	8790,3	7283,0
$w_{II.}$	8168,7	6384,3	5300,5
$w_{III.}$	3887,5	3035,5	2513,0

Die Concentration wird für alle Lösungen durch ihr specifisches Gewicht bestimmt, dies war schon im Hinblick auf die Ueberführungsversuche nothwendig, die Angabe des Procentgehaltes (in gr wasserfreien Salzes auf 100 gr der Lösung) ist durch Analysen, welche Herr Dr. Gissmann gütigst ausgeführt hat, genügend controlirt, auch wurden specifische Gewichtstabellen für den Salzgehalt der schwefelsauren Salze[1]) benutzt. Die specifischen Gewichte sind auf dasjenige des Wassers bei gleicher Temperatur bezogen, sie sind mittelst einer Mohr'schen Wage (von Westphal in Celle) bestimmt worden und haben die nöthigen Correctionen erfahren.

Es folgen nun gleichzeitig mit den Angaben über die Concentration der Lösungen die Zahlen für die Leitungsfähigkeiten, wobei die Zinkvitriollösungen hier vorläufig ausgeschlossen werden.

In Tabelle 2a ist $\left(\frac{\Delta k}{k}\right) = \frac{\alpha + 2\beta 20}{1 + \alpha 20 + \beta 20^2}$ die Aenderung des Leitungsvermögens für 1^0 in der Nähe von 20^0 gemessen in dem Leitungsvermögen bei 20^0, nach Kohlrausch.

Tabelle 2.

No.	Concentrat.	Spec. Gew.	t	kt
		$CuSO_4$-Lösungen.		
1.	2,79	1,0288	20,08	117,11
			25,01	128,93
2.	2,79	1,0288	9,81	93,69
			20,14	117,89
			30,16	141,62
3.	2,97	1,0304	10,00	97,17
			20,00	123,44
			30,00	150,00
4.	5,76	1,0619	9,91	165,52
			20,47	210,20
			30,45	252,51
5.	9,07	1,1046	9,72	245,44
			20,42	312,95
			30,36	377,49

[1]) Hoffmann-Schaedler, Tabellen für Chemiker. Berlin 1877. J. Springer.

No.	Concentrat.	Spec. Gew.	t	kt
		$Cu\,(NO_3)_2$-Lösungen.		
1.	0,806	1,0065	10,11	53,38
			14,23	58,94
			19,46	66,28
			25,12	74,75
2.	1,88	1,0153	9,88	115,96
			19,81	146,22
			30,14	178,16
3.	4,06	1,0331	9,60	227,90
			20,20	287,95
			30,34	349,08
		$Zn\,(NO_3)_2$-Lösungen.		
1.	1,00	1,0086	9,74	68,20
			20,32	86,14
			30,18	105,25
2.	5,00	1,0421	9,80	284,39
			20,06	353,99
			30,20	427,38

$$k_t = k_o \left\{ 1 + \alpha t + \beta t^2 \right\}$$

Tabelle 2a.

No.	Concent.	k_o	$\alpha . 10^5$	$\beta . 10^8$	$k_{20°}$	$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)$
			$CuSO_4$-Lösungen.			
1.	2,79	(68,97)	(3476)		(116,92)	
2.	2,79	70,94	3256	2233	117,76	0,02015
3.	2,97	71,19	3629	2037	123,44	0,02190
4.	5,76	123,34	3444,5	— 193	208,21	0,02036
5.	9,07	185,81	3257	4615	310,26	0,01840
			$Cu\,(NO_3)_2$-Lösungen.			
1.	0,806	40,995	2803	18690	64,16	0,02221
2.	1,88	86,27	3458	2519	140,68	0,02176
3.	4,06	176,91	2907	9907	275,17	0,02051
			$Zn\,(NO_3)_2$-Lösungen.			
1.	1,00	54,03	2478	21957	85,56	0,02119
2.	5,00	222,29	2753	10013	353,57	0,01983

Da bereits eine Anzahl Widerstandsbestimmungen von Salzlösungen von verschiedenen Beobachtern ausgeführt sind, so ist eine Vergleichung ihrer Resultate mit den meinen nothwendig. Die

älteren Bestimmungen lassen aber eine solche nur schwer zu; von den neueren sind unzweifelhaft die beiden umfassenden Arbeiten des Hrn. F. Kohlrausch „Ueber das electrische Leitungsvermögen der Chloride der Alkalien etc." und „Ueber das electrische Leitungsvermögen des Wassers und der Säuren"[1]) als die besten anzusehen. Eine wesentliche Probe für die Brauchbarkeit der von mir angewandten Modification der Paalzow'schen Methode und für die Richtigkeit meiner Resultate wird also eine directe Vergleichung mit den Zahlen des Hrn. Kohlrausch abgeben.

Solcher Vergleichsmessungen habe ich zwei ausgeführt, es wurde das Leitungsvermögen einer *ClNa*-Lösung und einer verdünnten Schwefelsäure bestimmt. Die Concentrationsangaben derselben sind aus den specifischen Gewichten berechnet, diese sind hier bei 18° auf Wasser von 4° bezogen.

Tabelle 3.

	Concent.	Spec. Gew.	t	k	k (n. Kohlr.)	Diff.
Cl Na.	10,08	1,0729	20,11	1201,5	1203,7	— 2,2
H_2SO_4	9,56	1,0634	18,24	3498,7	3498,5	+ 0,2

Die gute Uebereinstimmung beweist gleichzeitig, dass die Paalzow'sche Methode auch zur Widerstandsbestimmung sehr gut leitender Flüssigkeiten vollständig brauchbar ist.

Für $CuSO_4$ ist eine Vergleichung mit einer Messung von Hrn. Paalzow selbst möglich, derselbe findet für

$$CuSO_4 + 105\ H_2O = 7{,}96\ \text{pCt.}$$

bei 22° C. $W = 339341$, also $k = 294{,}7$,

während sich aus meiner Tabelle dafür $k = 285{,}2$ ergiebt.

Die Differenz beider Zahlen überschreitet zwar 3 pCt., aber Hr. Kohlrausch hat es bereits[2]) wahrscheinlich gemacht, dass die Zahlen des Hrn. Paalzow sämmtlich um 1,5 pCt. zu gross sind, dadurch reducirt sich die obige Differenz in befriedigender Weise.

Die Brauchbarkeit der Paalzow'schen Methode scheint ihr besonders auch deshalb einen Platz neben der Methode von Kohlrausch mit Wechselströmen zu sichern, weil die dazu nöthigen

[1]) Pogg. Ann. 154. 1875. pag. 1 u. 215; Sitzgsber. d. Acad. zu München. V. 1875. pag. 284, auch Pogg. Ann. 159. 1876. pag. 233.

[2]) Pogg. Ann. 159. 1876. pag. 254.

Apparate, ein gutes Galvanometer und ein Widerstandskasten, viel leichter Jedermann zugänglich sind, als die für das letztere Verfahren nothwendigen, ein Dynamometer und ein Sinusinductor.

4. Die Widerstandsbestimmungen von $ZnSO_4$-Lösungen.

Es schien anfangs nicht nothwendig, eine Bestimmung des Leitungswiderstandes von Zinkvitriollösungen vorzunehmen, da eine umfassende Arbeit darüber von Hrn. W. v. Beetz[1]) vorliegt, deren Resultate noch niemals in Zweifel gezogen worden sind. Ja diese Arbeit hat erst Hrn. Paalzow auf seine Methode hingeführt.

In der That hatte ich ursprünglich nur die Absicht, durch Bestimmung des Leitungsvermögens einer $ZnSO_4$-Lösung mit meinen Apparaten und Vergleichung derselben mit Beetz'schen Beobachtungen die Zuverlässigkeit meiner Messungen zu prüfen. Natürlich liess ich bei diesen Versuchen die Thonzellen in den Gläsern weg und wandte grosse halbcylindrische (amalgamirte) Electroden an. Die erste Messung ergab aber eine bedeutende Abweichung gegen die Beetz'schen Beobachtungen, es war das specifische Gewicht der Lösung 1,10205, der Salzgehalt 9,45 pCt.

t	k (Fr.)	k nach Beetz	Diff. der k
9,65	250,07	(216,40) [2])	(33,67)
20,53	321,62	292,95	28,67
30,36	384,96	359,19	25,77

Es war festgestellt worden, dass die Lösung keine freie Schwefelsäure enthielt, auch später ist immer darauf geachtet worden.

Ein zweiter Versuch, bei welchem die (flachen) Electroden kurz vor jeder Messung an die Röhrenenden angedrückt wurden, zeigte ausser einer ähnlichen, etwas geringeren Abweichung, dass es durch das Andrücken nicht gelungen war, den Uebergangswiderstand (x) zu eliminiren.

Der Salzgehalt war 9,6 pCt.

t	x	k	k nach Beetz	Diff.
9,83	84,7	245,78	(223,39)	(22,39)
20,20	67,0	312,63	287,73	24,90
30,28	50,9	378,95	355,86	23,09

[1]) Pogg. Ann. 117. 1862. pag. 1.

[2]) Aus den von Beetz gegebenen Formeln berechnet.

Deshalb musste ich mich entschliessen, die Leitungsfähigkeit von $ZnSO_4$-Lösungen in umfassender Weise zu bestimmen, einmal nach der Paalzow'schen, dann aber nach einer der Beetz'schen nachgebildeten Methode, welche aber gleichzeitig den Vortheil der Messung mehrerer Röhren gewährt, um dadurch die Ursache der eben gezeigten Differenz zu erfahren.

Zunächst enthält Tabelle 4 in den ersten vier Columnen die Resultate der 6 Hauptbeobachtungen nach Paalzow'scher Methode.

$ZnSO_4$-Lösungen. Tabelle 4.

No.	Concentr.	Spec. Gew.	t	k	k n. Beetz	Diff. der k in pCt.
1.	4,977	1,0522	9,94	151,03	(170,3) [1]	(10,5)
			20,17	190,41		
			30,15	229,62		
2.	9,61	1,1039	9,73	244,90		
			20,14	311,98	293,05	6,1
			30,28	378,25	362,25	4,2
3.	14,44	1,1622	9,88	317,80		
			20,00	403,78	376,68	6,7
			30,29	492,62	469,28	4,7
4.	19,69	1,2318	10,07	369,85		
			20,36	476,86	454,17	4,8
			30,25	581,85	554,96	4,6
5.	22,16	1,2668	9,70	380,43		
			20,39	495,17	468,30	5,4
			30,36	605,23	579,95	4,2
6.	27,01	1,3445	10,00	362,16	337,27	6,9
			20,00	476,04	453,33	4,8
			30,00	598,83	569,91	4,8

$$k_t = k_o \{ 1 + \alpha t + \beta t^2 \}$$ Tabelle 4a.

No.	Concentr.	k_o	$\alpha\ 10^7$	$\beta\ 10^8$	k_{20^0}	$\left(\frac{\Delta k}{k}\right)$
1.	4,977	115,79	306236	6567	189,75	0,02029
2.	9,61	183,08	344692	2437	311,06	0,02086
3.	14,44	235,19	352677	2866	403,78	0,02121
4.	19,69	267,33	376810	4011	473,08	0,02220
5.	22,16	279,05	369642	5046	490,98	0,02216
6.	27,01	257,19	390825	17322	476,04	0,02486

[1]) Aus der Formel des Hrn. Beetz berechnet; an Lösungen von so geringem Salzgehalt hat Hr. Beetz keine Widerstandsbestimmungen ausgeführt.

Als Controle haben folgende Messungen zu gelten:

1) Es wurde nach der Methode von Hrn. Lodge[1]) bei der Messung No. 5 der bei 20° für die mittlere Röhre gemessene Widerstand verificirt. Dabei wurde insofern von der Methode abgewichen, als der Condensator, welchen Hr. Lodge in die Zuleitung zum Galvanometer einschaltet, weggelassen wurde. Dagegen war diese Zuleitung mit einer Nebenschliessung (von 70 Siem.) versehen und die Astasirungsvorrichtung am Galvanometer entfernt. Während nach der Paalzow'schen Methode $w = 4140{,}0$ bei 20,39° gefunden ist, ergab sich hier $w = 4150 \pm 10$ bei 20,10°.

2) Die nur mit zwei Röhren ausgeführten Beobachtungen No. 8 und 9 geben:

No.	Concentr.	Spec. Gew.	t	k	k (n. Tab. 4a.)	Diff.
8.	19,565	1,2300	10,08	366,09	368,75	— 2,66
			20,21	468,77	473,55	— 4,78
9.	9,04	1,0976	9,56	234,33	232,20	+ 2,13
			20,25	299,76	297,67	+ 2,09

Aus diesen Zahlen folgt gleichzeitig, dass ich bei Messungen an nur zwei Röhren eine Uebereinstimmung bis auf 1 pCt. mit den an drei Röhren ausgeführten erwarten darf.

Endlich wurde zur Widerstandsbestimmung ein Verfahren angewendet, welches dem von Hrn. v. Beetz benutzten ganz und gar nachgebildet ist, aber immer an dem Princip der Messung mehrerer Röhren festhält.

Die Röhre wurde wie früher mit Gummistopfen in seitliche Tubuli zweier Büchsen eingesetzt. Die Büchsen selbst wurden mit der Flüssigkeit so heiss wie nur irgend möglich (fast siedend) gefüllt (sie standen dabei im Wasserbad von fast 90° C.) und sofort durch Kautschukpfropfen verschlossen. Durch die eine Oeffnung dieser doppelt durchbohrten Pfropfen ging die aus einem dicken Stück Zink geschnittene Electrode (bei den ersten Versuchen bestand dieselbe aus einer Zinkplatte mit asphaltirter Kupferdrahtzuleitung), welche sich direct an das Röhrenende anlehnte. Durch die zweite Durchbohrung der Pfropfen wurde in die eine Büchse ein Thermometer hineingedrückt, während aus der anderen Büchse ein heberartiges Glasrohr in ein seitlich stehendes Becherglas, welches von derselben Flüssigkeit enthielt, eintauchte. Durch Ein-

1) Philos. Mag. 5, s. No. 21. 1877. pag. 515.

drücken der Pfropfen konnte jeder Rest von Luft aus der Büchse entfernt werden.

Es ist hiermit den Forderungen des Hrn. v. Beetz vollkommen genügt, denn

> *die Flüssigkeit ist durchaus von Luft befreit, heiss eingegossen und vollständig vor Luftzutritt geschützt, die Electroden sind längere Zeit gekocht und möglichst ohne Entblössung von der Flüssigkeit in die bereits gefüllten Büchsen eingesetzt.*

Ausserdem erlaubt dies Verfahren Widerstände in hohen Temperaturen zu messen, ohne dass eine Aenderung der Concentration der Flüssigkeit eintreten kann.

So wurde erhalten:

Concentr.	t	x	k	k nach Tab. 4a	Diff.
9,04 [1])	9,61	117,2	238,71	232,51	+ 6,2
	20,22	112,0	305,39	297,49	+ 7,9

Es sind nur zwei Röhren gemessen und die asphaltirten Electroden benutzt, an ihnen hat eine Gasentwicklung stattgefunden.

14,555	20,00	19,2	400,65	405,10	— 4,45

Nur zwei Röhren.

19,81	20,17	70,6	473,46	476,47	— 3,01

Drei Röhren.

Also sind die von mir nach der Paalzow'schen Methode gemessenen Widerstände in der That bis auf ein Procent ihres Werthes sicher.

Zugleich aber geht aus den Columnen 5, 6 der Tabelle 4 hervor, dass meine Leitungsfähigkeitsbestimmungen, von denen des Hrn. v. Beetz durchgehends um etwa 5 pCt. differiren; der Grund dieser Differenz wird sogleich angegeben werden.

Die zuletzt mitgetheilten beiden Messungen sind noch nach einer anderen Seite interessant. Sie zeigen, dass die von Hrn. v. Beetz [2]) behauptete Nichtexistenz eines „Uebergangswiderstandes im eigentlichen Sinne" (der damaligen Anschauung) für Zinkvitriollösungen sich zu bestätigen scheint, denn für die letzte Beobachtung ist der mittlere Fehler fast ganz genau gleich x.

Eine Bedingung ist aber hinzuzufügen. Die Messung muss unmittelbar nach der heiss erfolgten Füllung stattfinden, sonst condensirt sich diejenige Schicht (electrolytisch ausgeschiedener

---

[1]) Dieselbe Lösung hat darauf zur Messung No. 9 gedient.

[2]) Pogg. Ann. 117. 1862. pag. 8.

Gase), welche Hr. v. Beetz so treffend als Ursache eines „Leitungswiderstandes des Ueberganges“ bezeichnet.

Nun hat aber Hr. v. Beetz, wie er l. c. pag. 8 ausdrücklich erwähnt, „tagelang mit einer Combination experimentirt“, folglich hat er einen Leitungswiderstand des Ueberganges mitgemessen, folglich, da er keine Röhrendifferenz maass, eine zu kleine Leitungsfähigkeit erhalten.

Pag. 7 l. c. weist Hr. v. Beetz nach, dass ein solcher Leitungswiderstand des Ueberganges wie ein Widerstand eines Leiters zweiter Ordnung mit wachsender Temperatur abnimmt. Hat er also wirklich einen Uebergangswiderstand mitgemessen, so müssen seine Werthe der Leitungsfähigkeiten in hohen Temperaturen mit den meinen nahezu übereinstimmen.

Dies zeigt aber Tabelle 5.

Tabelle 5.

Concentr.	Spec. Gew.	t	k	k nach Beetz	Diff.
a) Nach Paalzow'scher Methode [1]					
20,58	1,2438	64,34	1022,92	1035,7	— 7,2
b) Nach Beetz'scher, modificirter Methode					
9,10	1,0983	70,82	584,98	584,25	+ 0,73
		57,34	519,50	521,2	— 1,7
		(20,17)	(294,27) [2]	(281,5)	
14,555	1,1636	62,30	765,95	752,46	+ 13,49
19,325	1,2270	79,90	1059,15	1046, [3]	+ 13,15
		63,84	919,78	912,2	+ 7,6

Es muss auffallend erscheinen, dass die hier nachgewiesene Ungenauigkeit der Werthe des Leitungsvermögens, welche Hr. v. Beetz bestimmt, nicht bereits früher von anderen Beobachtern bemerkt worden ist.

Beachtenswerth sind in dieser Hinsicht drei Messungen von Hrn. Paalzow [4])

	Temperatur 23°C.	Leitungsfähigkeit n. Paalzow	n. Beetz	nach Fr.
$ZnSO_4$	+ 23 H_2O = 28,025 %	514,4	485,7	—
	+ 24 H_2O = 27,175 %	523,6	491,4	511,6
	+ 107 H_2O = 7,72 %	282,5	268,4	278,3

[1]) Das specifische Gewicht ist vermuthlich etwas zu gross.

[2]) Nur aus der Röhre I berechnet, darum etwas zu klein.

[3]) Hrn. v. Beetz Messungen erstrecken sich bei ähnlichen Concentrationen nur bis etwa 72°.

[4]) Berlin. Monatsber. 1868. pag. 489. Nachträglich habe ich bemerkt, dass die Differenzen zwischen den Messungen des Hrn. Paalzow und den

Ist die Ansicht des Hrn. Kohlrausch, dass die Paalzow'schen Messungen einen um 1,5 pCt. zu grossen Werth ergeben haben, richtig, so sind die Paalzow'schen Beobachtungen eine gute Bestätigung der meinigen.

Für die von Hrn. J. Tollinger[1]) mitgetheilte Bestimmung des Leitungsvermögens einer $ZnSO_4$-Lösung von 23,1 pCt. Salzgehalt finde ich aus meiner Tabelle 466,2 gegen 462.

Hr. Berggren[2]) findet für eine Lösung von 124 gr $ZnSO_4$ in 500 gr Wasser bei 10^0 $10^8\,k = 360{,}7$. Aus meiner Tabelle würde dafür 371,2 folgen, also eine Differenz von 2,8 pCt. Die Zahlen des Hrn. Berggren scheinen aber sämmtlich etwas zu klein zu sein, denn er bestimmt für eine $ClNa$-Lösung von 15 pCt. Salzgehalt $10^8\,k = 1271$ und berechnet nach Kohlrausch dieselbe zu 1302 (Differenz 2,5 pCt.); die beiden anderen Beobachtungen an $ClNa$-Lösungen, welche Hr. Berggren noch ausgeführt hat, weichen in demselben Sinne von den nach Kohlrausch zu berechnenden Leitungsfähigkeiten noch bedeutender (bis 4,5 pCt.) ab, wovon man sich leicht überzeugen kann.

5. Zur Theorie der Wheatstone'schen Brückenmessung.

In Rücksicht darauf, dass es bei der Paalzow'schen Methode nicht absolut möglich ist, jede Polarisation an den zuleitenden Electroden zu vermeiden, hat man sich von dem Einfluss derselben auf die Messung auch theoretisch Rechenschaft zu geben.

Man überzeugt sich mit Benutzung der Kirchhoff'schen Sätze für verzweigte Ströme leicht, dass bei der in den hier mitgetheilten Beobachtungen benutzten Anordnung der Stromverzweigung, wobei das Galvanometer in der Brücke stets mit den Verzweigungspunkten verbunden blieb, das Resultat der Messung wirklich $w_1 : w_2 = w_3 : w_4$ oder

$$w_2 = \frac{w_1\, w_4}{w_3}$$

ist, wenn man annimmt, dass die im Stromzweige 2 (welcher den Paalzow'schen Apparat enthält) vorhandene Polarisation p

eigenen dem Hrn. v. Beetz nicht entgangen sind, conf. Pogg. Ann. 154. 1875. pag. 458.

[1]) Wiedemann. Ann. 1. 1877. pag. 514.

[2]) Wiedemann. Ann. 1. 1877. pag. 504.

während eines Contactschlusses constant bleibt. Diese Annahme ist jedoch nicht ohne Weiteres zulässig, vielmehr ist bei jedem Contactschluss eine Aenderung der Polarisation p zu erwarten. In erster Annäherung wird es gestattet sein[1]), diese Aenderung der im Zweige vorhandenen Stromstärke proportional, also $= -qi_2$ zu setzen. Für diesen Fall giebt die Rechnung das Resultat

$$w_2 + q = \frac{w_1 w_4}{w_3}$$

Der gemessene Widerstand, d. i. $\frac{w_1 w_4}{w_3}$ ist also grösser als der zu messende wirkliche w_2, q ist wie ein Uebergangswiderstand mitgemessen, und es fragt sich nur, ob man deshalb auch eine wirklich zu kleine specifische Leitungsfähigkeit berechnen wird. Das ist nun aber wohl nicht zu befürchten, denn wenn man, wie es die Paalzow'sche Methode verlangt, Röhrendifferenzen misst, so fällt q in der Berechnung heraus; darauf weist auch die gute Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit denen von Kohlrausch (Tab. 3. pag. 11.) hin.

II. THEIL.

DIE DRUCKVERSUCHE.

1.

Die Gesetze, welche Hr. Wiedemann für die Fortführung der Flüssigkeiten durch Diaphragmen vermittelst des galvanischen Stromes gefunden hat, sind:[2])

1. *Die Flüssigkeiten bewegen sich alle vom positiven zum negativen Pol der galvanischen Säule.*
2. *Die in der Zeiteinheit durch eine poröse Wand fortgeführte Flüssigkeitsmenge ist der Intensität des angewandten galvanischen Stromes direct proportional; sie ist*

[1]) Eine Bestätigung dafür giebt Hr. Prof. Dr. E. Dorn in Wied. Ann. 5. 1878. pag. 25 ff., auch vergleiche man Wiedemann's Galvanismus. II. Aufl. Bd. I. pag. 705, 712 und Edlund in Pogg. Ann. 154. 1875. pag. 455.

[2]) Pogg. Ann. 99. 1856. pag. 177.

unabhängig von der Oberfläche und der Dicke der porösen Wand.

3. *Die Flüssigkeitsmenge ändert sich mit der Natur der Flüssigkeit und ist unter sonst gleichen Verhältnissen um so grösser, je kleiner das Leitungsvermögen derselben ist.*
4. *Die bewegende Kraft des galvanischen Stromes, gemessen durch die Druckhöhe, welche der Fortführung der Flüssigkeit durch denselben das Gleichgewicht hält, ist direct proportional der Intensität des Stromes und der Dicke der porösen Wand; und umgekehrt proportional der Oberfläche derselben.*
5. *Die Druckhöhe ist bei verschiedenen Flüssigkeiten unter sonst gleichen Verhältnissen dem Leitungswiderstand derselben direct proportional.*

Dass das erste Gesetz nicht allgemein gültig ist, ist zuerst an einer Sorte Alkohol und an Terpentinöl von Hrn. Quincke[1]) beobachtet worden, vielleicht gilt das Gesetz in der mitgetheilten Fassung nur für alle wässerigen Lösungen[2]).

Das fünfte Gesetz hat Hr. Wiedemann nur an verschieden concentrirten Kupfervitriollösungen bewiesen, hält es aber für allgemein gültig[3]) und folgert daraus[4]),

> *dass eine electrische Spannung, welche an beiden Seiten einer in eine beliebige Flüssigkeit eingesenkten porösen Wand vorhanden ist, die Flüssigkeit von der positiven zur negativen Seite mit einer Kraft fortführt, die einem jener Spannung direct proportionalen hydrostatischen Drucke gleich ist.*

Im Folgenden wird dieses fünfte Wiedemann'sche Gesetz einer nochmaligen experimentellen Prüfung unterworfen. Dieselbe ist ausgeführt an vier Metallsalzlösungen, nämlich an Kupfervitriol-, Zinkvitriol-, salpetersauren Kupferoxyd- und salpetersauren Zinkoxydlösungen.

Die Versuche des Hrn. Wiedemann mit Kupfervitriollösungen zu wiederholen, war ich schon deshalb genöthigt, weil

1) Pogg. Ann. 113. 1861. pag. 558, 563.

2) Eine im Besitz des Hrn. Prof. Dr. E. Dorn befindliche Thonzelle hat an einer sehr dünnen $Cu(NO_3)_2$-Lösung eine Ueberführung im entgegengesetzten Sinne gezeigt.

3) conf. auch Pogg. Ann. 99. 1856. pag. 179.

4) Pogg. Ann. 87. 1852. pag. 350.

ich mir dadurch zunächst einige Erfahrung über die technische Seite der Experimente, und ein Kriterium für die Brauchbarkeit meiner Beobachtungen verschaffen wollte.

2.

Im Wesentlichen waren meine Apparate von denen des Hrn. Wiedemann nicht verschieden, nur war ich bestrebt, die Ueberführungszelle so einzurichten, dass ihr Inneres leicht zugänglich sei.

Auf die Thonzelle *A* (Figur II) wurde zunächst ein Stück Glasröhre *B* von ungefähr gleichem Durchmesser mittelst Siegellack aufgekittet, dann wurde die cylindrische Electrode *C* hineingestellt und die Röhre durch einen Korkstopfen *D*, welcher sorgfältig allseitig mit Siegellack überzogen und mit demselben Material festgekittet wurde, verschlossen. Seitlich geht durch diese Kittung die Zuleitung zur Electrode *C* heraus, die Mitte des Korkes durchbohrt das Steigerohr *E*, welches ein seitliches Ausflussrohr *F* besitzt.

Die kurze Glasröhre *B* blieb immer mit der Thonzelle verbunden; dagegen wurde der obere Verschluss mit dem Steigerohr nach jedem Versuch sofort losgelöst und erst kurz vor jedem Versuch wieder aufgekittet.

Nach der Vorschrift des Hrn. Wiedemann war jede Thonzelle zuerst mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgekocht und ausgewässert worden; es sollen dadurch lockere Thontheilchen und Verunreinigungen aus ihren Poren entfernt werden.

War die Ueberführungszelle fertig zusammengekittet und mit der mittelst einer Wasserluftpumpe von Luft befreiten Flüssigkeit gefüllt, so wurde das seitliche Rohr *F* mit einem Quecksilbermanometer durch ein übergestreiftes Stück Kautschukschlauch verbunden und das Steigerohr oben verschlossen. Dazu war es practisch, das Steigerohr durch ein Stück Schlauch und Glasrohr zu verlängern, dann konnte der Verschluss durch einen Quetschhahn, welcher den Kautschukschlauch zusammendrückte, leicht bewirkt werden.

Endlich wurde der Diaphragmen-Apparat mit der zuleitenden cylindrischen Electrode *G* in ein Batterieglas *H* eingesetzt und dieses ebenfalls mit der Lösung gefüllt.

Die Temperaturbestimmung derselben geschah mit dem auch bei den Widerstandsbestimmungen benutzten Geissler'schen Thermometer.

Die Electroden bestanden für Kupfersalzlösungen natürlich aus Kupferblech. Damit sie stets eine vollkommen metallische Oberfläche haben sollten, wurden sie vor jedem Versuch „brillantirt". Dazu wurden sie erst etwa fünf Minuten in verdünnte Schwefelsäure gestellt, dann einen Moment in ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Schwefel- und Salpetersäure, wozu noch etwas Kochsalz gethan war, eingetaucht und endlich mit viel Wasser abgespült und rasch abgetrocknet. Verfahren und Benennung sind der practischen Galvanoplastik entlehnt.

Die Zinkelectroden für die Zinksalzlösungen wurden stets frisch amalgamirt angewendet, als Stromquelle benutzte ich immer Daniell'sche Elemente.

Die Strommessung geschah an einer Tangentenboussole mit Spiegelablesung. Anfangs war in die Zuleitung eine mittelst eines Neusilberdrahtes und eines Jacobi'schen Rheostaten hergestellte Nebenschliessung eingeschaltet, dieselbe ist aber später entfernt worden. Für die mit dieser Nebenschliessung ausgeführten Versuche wird nur die der Intensität des Stromes proportionale Tangente des Ablenkungswinkels φ angegeben werden.

Zur Angabe der Stromstärke im Weber'schen magnetischen Maasse diente nach der Entfernung der Nebenschliessung die von Kohlrausch gegebene Formel[1])

$$J = \frac{r\,T(1+\Theta)}{2\,n\,\pi}\left\{1 + \frac{1}{2}\frac{a^2}{r^2} - \frac{1}{3}\frac{b^2}{r^2} - \frac{3}{4}\frac{l^2}{r^2}\right\} \cdot\left\{1 - \frac{15}{4}\frac{l^2}{r^2}\sin^2\varphi\right\}\operatorname{tang}\varphi$$

in der Form

$$J = F\ (1 + \psi\ \sin^2\varphi)\ \operatorname{tang}\varphi, \qquad (\sin\varphi = \frac{n}{2r})$$

nachdem F und ψ nach der obigen Formel aus den bekannten Dimensionen des Apparates berechnet waren. Die in F als Factor enthaltene Horizontalintensität des Erdmagnetismus T ist an derselben Stelle mit derselben Tangenboussole und einem Silbervoltameter[2]) am 19. Juli 1877 von Hrn. Prof. Dr. Dorn = 1,938 gefunden worden.

[1]) Kohlrausch, Pract. Physik, III. Aufl. 1877. pag. 156.
[2]) ibid. pag. 182.

Eine besondere Sorgfalt wurde den Ueberführungszellen gewidmet. Anfänglich wurden dieselben nach jedem Versuch (mit Kupfersalzlösungen) in destillirtem Wasser ausgewässert, bis auf Zusatz von Ammoniak keine erkennbare Färbung mehr eintrat, und dann an der Luft getrocknet; constante Resultate ergaben sich aber erst, als die Diaphragmen nach dem Trocknen ausserdem noch im Vacuum (einer Quecksilberluftpumpe) über Schwefelsäure von jeder Feuchtigkeit befreit wurden. Deshalb konnte mit einem und demselben Apparate frühestens alle fünf Tage ein Druckversuch ausgeführt werden; und dies ergab den Uebelstand, dass innerhalb einer Versuchsreihe die Temperatur des Arbeitsraumes meistentheils stark variirte.

Dagegen stellte sich bei den Versuchen mit Zinksulfatlösungen heraus, dass eine ebenso sichere Constanz, wie durch die frühere complicirte Behandlungsweise, auch dadurch zu erreichen war, dass die Thonzellen vor jedem Versuch zwei Tage lang in der zu demselben dienenden Lösung belassen wurden, doch wurde es vermieden, in unmittelbarer Folge sehr differirende Concentrationsgrade anzuwenden.

Trotzdem wird man sich nicht verhehlen können, dass sich die Poren der Ueberführungszellen durch längeren Gebrauch nothwendig erweitern müssen; um jedoch die Resultate der Beobachtungen von den hieraus entspringenden Fehlern möglichst frei zu halten, ist es nothwendig nach Beendigung jeder Beobachtungsreihe zum Vergleich mindestens den ersten Versuch derselben zu wiederholen; am vortheilhaftesten ist jedenfalls die zeitliche Anordnung der Experimente in der Folge: a, b, c . . ., b, a, worin gleiche Buchstaben gleiche Concentrationen bedeuten.

Die Berechnung der Druckversuche gestaltet sich sehr einfach. Das fünfte Wiedemann'sche Gesetz verlangt, wenn

H die Steighöhe (in mm) am Mamometer,
k die Leitungsfähigkeit der übergeführten Flüssigkeit,
J die Stromintensität ist;

$$\frac{Hk}{J} = \text{const.},$$

und behauptet, dass für denselben Apparat diese Constante für alle Salzlösungen den gleichen Werth hat. Für jeden Druckversuch ist also nur der Quotient $\frac{Hk}{J}$ zu bilden.

Ueber die Bestimmung von J ist das Nöthige bereits gesagt, die Werthe von k werden den Tabellen des ersten Theiles entnommen, nur H erfordert noch eine Bemerkung.

Die abgelesene Höhendifferenz der Quecksilberkuppen entspricht nur dann genau dem Druck, mit welchem die Flüssigkeit durch das Diaphragma getrieben wird, wenn sich die untere Kuppe im gleichen Niveau mit der Oberfläche der äusseren Füllung befindet. Liegt aber, wie dies gewöhnlich stattfand, das Niveau der Flüssigkeit tiefer als die untere Quecksilberkuppe, so ist eine additive Correction der abgelesenen Steighöhe nothwendig, dieselbe ist proportional dem specifischen Gewicht der angewendeten Salzlösung und der „Correctionshöhe", d. i. die oben bezeichnete Niveaudifferenz, und umgekehrt proportional dem specifischen Gewicht des Quecksilbers. Diese Correctionshöhe wurde jedesmal durch ein einfaches Nivellement bestimmt.

3.

Versuche mit Lösungen von $CuSO_4$.

Wenn auch meine Versuche mit Kupfersulfatlösungen anfangs nur den Charakter von Uebungs-Versuchen getragen haben, so scheint es mir doch wünschenswerth einiges darüber mitzutheilen, weil die einzige von Hrn. Wiedemann für sein fünftes Gesetz publicirte Beobachtungsreihe [1]) eine wenn auch kleine, so doch ziemlich stetige Abnahme (etwa 8%) des Quotienten $\frac{h}{ir}$ d. i. $\frac{Hk}{J}$, dessen Constanz behauptet wird, aufweist und darum vielleicht nicht völlig überzeugend erscheinen könnte.

Zunächst ist es nothwendig, einiges über die Variation der Stromstärke während des Experimentes zu sagen. Die als Stromquellen benutzten Daniells waren durchgehends sehr constant, trotzdem wiesen die Ausschläge der Tangentenboussole, welche während der Dauer jedes Druckversuches in regelmässigen Zeitintervallen beobachtet wurden, Stromänderungen in ganz bestimmtem Sinne nach.

> *„So lange das Manometer steigt, so lange also noch eine Ueberführung von Flüssigkeit stattfindet, nimmt die Stromintensität zu; sobald der stationäre Zustand eingetreten, erreicht dieselbe ein Maximum und nimmt während der Dauer des stationären Zustandes wieder ab."*

---

[1]) Pogg. Ann. 87. 1852. pag. 347.

Diese Variationen waren freilich sehr klein (durchschnittlich betrug die Zunahme etwa 1% der Ablenkung), aber sie traten so sicher ein, dass das Maximum der Stromstärke als Zeichen für das Eintreten des stationären Zustandes von grossem Werthe war. Der Werth der Stromstärke selbst ist immer aus einem Mittel der kurz vor und während des stationären Zustandes abgelesenen Scalentheile berechnet. So sicher die eigenthümliche Gesetzmässigkeit der Stromintensitätsvariationen beobachtet ist, so wenig lässt sich eine genügende Erklärung dafür geben; möglicher Weise kommt sie durch eine Compensation zwischen der den Strom verstärkenden Erwärmung der Flüssigkeit und der denselben schwächenden Wanderung der Jonen, welche sich aussen auf ein grösseres Volumen vertheilen müssen, zu Stande. Die Annahme, dass die Erscheinung als ein Analogon zu einer von Hrn. Quincke [1]) beobachteten Verstärkung eines galvanischen Stromes, welcher Flüssigkeit durch eine poröse Thonwand führt, zu betrachten sei, scheint mir aus theoretischen Gründen bedenklich.

Die folgende Beobachtungsreihe ist bei ziemlich niedrigen Temperaturen ausgeführt und zwar die durch Klammern verbundenen Experimente stets unmittelbar nach einander mit derselben Füllung.

CuSO$_4$-Lösungen. Apparat III. Tabelle 1.

Salzgehalt.	Stromquelle.	Temperatur.	H mm	k 10^8	tang φ	$\frac{Hk}{\text{tang }\varphi}$ 10^6	Differenz gegen M.
9,845	1 Daniell	9,75	59,9	267,2	0,02795	5725	+ 131
5,76	1.	11,90	56,8	173,9	1790	5520	— 74
	2.	13,20	109,7	179,4	3448	5710	+ 116
9,845	1.	13,20	53,8	290,5	2712	5760	+ 166
	2.	14,60	103,0	297,5	5471	5600	+ 6
	1.	15,00	53,8	300,0	2823	5720	+ 126
2,79	1.	12,45	55,9	99,9	1076	5310	— 284
	2.	13,44	108,6	102,25	2160	5140	— 454
	1.	13,55	55,8	102,5	1075	5445	— 149
5,76	1.	13,10	54,8	178,9	1712	5725	+ 131
	2.	14,15	103,8	183,4	3366	5655	+ 61
	1.	14,30	54,3	184,0	1716	5820	+ 226
						M 5594	

Die Zahlen der vorletzten Columne erscheinen in der That annähernd constant, es fragt sich nur, in wieweit die Experimente selbst zuverlässig sind.

[1]) Pogg. Ann. 110. 1860. pag. 63.

Die fünfte Columne giebt das Leitungsvermögen für eine Lösung von der Concentration, mit welcher der Apparat gefüllt wurde. Da aber für einen Druckversuch der Strom oft 30 bis 50 Minuten geschlossen bleibt, — der stationäre Stand des Manometers wurde nicht eher als solcher anerkannt, als bis er mindestens für die Dauer von 5 Minuten constatirt war, — so tritt durch die in dieser Zeit stattfindende Wanderung der Jonen im Innern des Diaphragmas stets eine, manchmal schon an der Entfärbung der Flüssigkeit erkennbare Deconcentration ein, während die Concentration der Lösung an der Anode eine höhere wird.

Nun sind die vorgelegten Druckversuche in Serien von je zweien oder dreien hintereinander mit derselben Füllung ausgeführt, in der Zwischenzeit konnten sich die Dichtigkeiten im Innern und aussen nicht wieder ausgleichen, es muss also zugestanden werden, dass das in der Tabelle mitgetheilte Leitungsvermögen wahrscheinlich nicht ganz mit dem wirklich während des stationären Zustandes vorhandenen übereinstimmt; gleichzeitig ist es aber danach wahrscheinlich, dass diese Unsicherheit bei den Experimenten, welche an der Spitze der Serien stehen, relativ am geringsten ist.

Aber selbst dann, wenn man diese ersten Versuche allein berücksichtigt, zeigen die Werthe des Wiedemann'schen Quotienten immer noch bis 6% Abweichung gegen ihr Mittel.

Die zweiten und dritten Versuche einer Serie controliren die zuerst gefundene Steighöhe, die Experimente mit zwei Elementen bestätigen nebenbei nochmals das Gesetz der Proportionalität von Stromstärke und Steighöhe, ausserdem aber lassen die Repetitionsversuche erkennen, wie gross ungefähr der Einfluss der durch den electrolytischen Process bedingten Concentrationsänderung auf den Werth des Wiedemann'schen Quotienten ist.

Nun bietet aber die specifische Gewichtsbestimmung ein Mittel, diese Concentrationsänderungen der Lösungen genau festzustellen. Deshalb habe ich mit einem anderen Diaphragma eine zweite Beobachtungsreihe ausgeführt, wobei sofort, nachdem der stationäre Zustand constatirt war, durch rasches Auseinandernehmen des Apparates die innere und äussere Lösung getrennt wurden. Auf Grund der specifischen Gewichtsbestimmungen sind dann die Concentrationen und das Leitungsvermögen für innere und äussere Flüssigkeit interpolirt.

In der folgenden Tabelle bedeutet u die ursprüngliche Concentration (specifisches Gewicht, Leitungsvermögen) der Füllung,

i die nach Beendigung des Versuches „innen“, a die alsdann „aussen“ vorhandene Concentration.

Die Versuche mit $CuSC_4$-Lösungen mit Apparat K. Tabelle 2.

No.		Spec. Gewicht	Con centr.	J.	H mm.	Temp.	$k\,10^8$	$\frac{Hk}{J}u$	$\frac{Hk}{J}i$	$\frac{Hk}{J}a$
1.	$u.$	1,0289	2,80	2,9379	77,10	20,70	119,48	3135.6		
	$i.$	1,0263	2,57				112,25		2948,4	
	$a.$	1,0304	2,93				123,65			3245,0
2.	$u.$	1,0618	5,76	4,5328	74,67	21,77	215,44	3549,0		
	$i.$	1,0558	5,23				199,18		3281,1	
	$a.$	1,0602*	5,61				211,14			3478,2
3.	$u.$	1,1044	9,05	6,5311	68,00	22,38	325,02	3384,0		
	$i.$	1,0977	8,54				309,38		3221,1	
	$a.$	1,1080	9,33				333,31			3470,3
4.	$u.$	1,0312	3,01	2,8437	75,45	20,86	126,27	3350,2		
	$i.$	1,0287	2,79				119,30		3165,3	
	$a.$	1,0323	3,10				128,85			3418,6
5.	$u.$	1,0655	6,06	3,9243	64,80	20,05	217,68	3594,5		
	$i.$	1,0605	5,63				204,79		3381,7	
	$a.$	1,0684	6,30				225,06			3716,4
6.	$u.$	1,0979	8,55	4,7358	55,29	17,74	281,66	3288,5		
	$i.$	1,0924	8,17				269,71		3148,9	
	$a.$	1,1004	8,75				287,00			3350,8
7.	$u.$	1,0293	2,83	2,3656	64,24	14,11	104,93	2848,5		
	$i.$	1,0285	2,76				103,01		2797,4	
	$a.$	1,0307	2,96				108,29			2940,7
8.	$u.$	1,0291	2,82	2,7419	73,40	15,75	108,02	2892,3		
	$i.$	1,0264	2,57				101,32		2712,9	
	$a.$	1,0305	2,94				111,50			2985,5

Schliessen wir vorläufig die drei letzten Versuche aus, so zeigt diese Tabelle, dass der Quotient $\frac{Hk}{J}$ einen constanten Werth hat, sowohl wenn man bei der Berechnung die Leitungsfähigkeit k_i der inneren, als auch wenn man die der äusseren Flüssigkeit benutzt, denn wir erhalten für die Mitteltemperatur 21,15° $C.$:

Aussen: $Q_a = \frac{H}{J} \cdot k_a = 3465{,}7$; (mittlerer Fehler ± 75,5)

Innen: $Q_i = \frac{H}{J} \cdot k_i = 3199{,}5$; (mittlerer Fehler ± 72,3)

Das fünfte Wiedemann'sche Gesetz gilt also in der That für Kupfersulfatlösungen streng; aber es folgt zugleich aus den

No. 6, 7, 8 der Tabelle 2, dass der Quotient Q von der Temperatur nicht unabhängig sein kann.

Ob man diese Abhängigkeit als eine der Temperatur proportionale Zunahme characterisiren darf, ist fraglich, stellt man aber die Werthe von Q_a von No. 2, 3, 4, 7, 8, in der Form

$$Q_t = Q_o (1 + \mu t)$$

dar, so erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$Q_t = 2265{,}0 (1 + 0{,}0232\ t).$$

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den nach dieser Formel berechneten Q_t betragen höchstens etwa 3 pCt. ihrer Werthe, selbst für No. 1 und 6 übersteigen sie 5 pCt. nicht.

Es soll aber durchaus nicht behauptet werden, dass die vorstehende Formel das der Wirklichkeit entsprechende Gesetz ist: die obige Rechnung bezweckt nur die Zunahme von Q mit der Temperatur zu constatiren und annähernd zu schätzen. Ich habe zwar probirt, Druckversuche auszuführen, bei denen der Apparat in einem grösseren Wasserbade stand, um die Temperatur des Versuches beliebig reguliren und so die Abhängigkeit des Wiedemann'schen Quotienten von derselben bestimmen zu können, diese Versuche sind aber misslungen, weil eine durch den ganzen Apparat gleichmässige Erwärmung nicht zu erreichen war.

Das fünfte Wiedemann'sche Gesetz ist also streng so zu formuliren:

> *Die Druckhöhe ist für Kupfervitriollösungen von beliebigem Salzgehalt unter der Voraussetzung gleicher Temperatur nur der Intensität des Stromes und dem Leitungswiderstand der Flüssigkeit proportional:*
>
> $$H = \text{const.}\ \frac{J}{k}$$
>
> *Je nachdem man den Leitungswiderstand der inneren oder äusseren mittleren Concentration in Rechnung zieht, erhält man einen verschiedenen Werth der Constanten.*
>
> *Dieselbe nimmt mit wachsender Temperatur zu, das Gesetz der Zunahme steht jedoch nicht genau fest.*

4.

Versuche mit Lösungen von $ZnSO_4$.

Die Prüfung des fünften Wiedemann'schen Gesetzes durch Druckversuche mit Zinksulfatlösungen war ohne Schwierigkeit aus-

führbar, die Ueberführungszelle (No. I.), welche ich dazu benutzte, war schon durch frühere Versuche als ziemlich constant in ihrer Porosität legitimirt. Die Experimente folgten sich in Intervallen von je drei Tagen, nur No. 3 und 4 der folgenden Tabelle sind unmittelbar nach einander ausgeführt worden.

Druckversuche mit $ZnSO_4$-Lösungen. Apparat I. Tabelle 3.

No.		Spec. Gewicht	Concentr.	J	H mm.	Temper.	k	$\left(\frac{Hk}{J}\right)_i$	$\left(\frac{Hk}{J}\right)_a$
1.	*i.*	1,1026	9,505	4,6500	48,64	15,01	276,49	2892,1	
	a.	1,1154	10,608				298,37		3121,2
2.	*i.*	1,1634	14,543	6,0334	52,30	15,60	367,27	3183,6	
	a.	1,1750	15,435				377,41		3271,6
3.	*i.*	1,2299	19,557	6,4170	57,64	15,02	419,90	3771,7	
	a.	1,2411	20,310				426,23		3828,5
4.	*i.*	1,2310	19,645	6,2911	58,10	15,09	420,58	3884,2	
	a.	1,2407	20,213				426,02		3934,5
5.	*i.*	1,1170	10,739	5,1540	52,22	15,80	306,49	3327,5	
	a.	1,1139	10,468				301,34		3053,1
6.	*i.*	1,0573	5,435	3,5634	53,38	15,50	181,35	2716,6	
	a.	1,0617	5,814				190,54		2854,3
7.	*i.*	1,0567	5,381	3,7722	54,55	15,83	181,85	2623,6	
	a.	1,0654	6,124				200,70		2902,2
8.	*i.*	1,0194	1,721	1,8970	52,94	15,82	66,5	1855,8	
	a.	1,0223	1,993				76,3		2129,3
9.	*i.*	1,1518	13,607	5,7104	46,83	16,02	356,92	2927,0	
	a.	1,1664	14,786				374,73		3073,1
10.	*i.*	1,3000	24,447	6,4963	59,43	16,10	447,65	4095,3	
	a.	1,3191	25,770				439,62		4021,8
11.	*i.*	1,2250	19,164	6,4817	53,96	15,92	426,09	3547,2	
	a.	1,2457	20,740				438,09		3647,0

Man erkennt sofort, dass hier der Quotient $Q = \frac{Hk}{J}$ keinen constanten Werth mehr hat, sondern mit wachsender Concentration zunimmt; am besten zeigt das die graphische Darstellung, (siehe Tafel am Schluss) es wird aber daraus auch ersichtlich, dass das Diaphragma durch das Experiment No. 8, welches mit sehr verdünnter Lösung ausgeführt ist, plötzlich bedeutend poröser geworden ist.

Die Abhängigkeit der Werthe Q_a der No. 1 bis 7 vom Salzgehalt p lässt sich gut durch die Formel

$$Q_a = 2763{,}65 \{ 1 + 0{,}0015062\ p + 0{,}00091098\ p^2 \}$$

darstellen. Dagegen ergiebt die Formel für No. 9, 10, 11 Werthe, welche gleichmässig um etwa 10 pCt. grösser sind als die beobachteten; die Porositätsänderung ist also wirklich eine einmalige und plötzliche gewesen.

Der Zweck der drei letzten Versuche war, nachzuweisen, dass die Curve für $\frac{Hk}{J}$ für diejenige Concentration[1]), bei welcher Zinksulfatlösungen ein Maximum der Leitungsfähigkeit besitzen, kein Maximum hat; dass auch für keine niedrige Concentration ein Minimum existirt, wie ich anfangs anzunehmen geneigt war, scheint aus No. 8 zu folgen, obgleich das Resultat dieses Versuchs einestheils durch die dabei erfolgte Porositätsänderung, anderntheils durch die Interpolation des Leitungsvermögens (dasselbe ist für so niedrige Concentration nicht gemessen), mit einer sehr bedeutenden Unsicherheit behaftet sein mag.

Da bei allen diesen Versuchen ein Daniell als Electromotor gedient hat, bei den stark concentrirten Lösungen also eine grössere Stromintensität als bei den verdünnteren angewendet ist, so scheint es nicht überflüssig, das Gesetz der Proportionalität von Stromstärke und Steighöhe unter sonst gleichen Umständen durch die folgende Beobachtungsreihe zu bestätigen.

Druckversuche mit $ZnSO_4$-Lösungen. Apparat I. Tabelle 4.

No.		Spec. Gewicht.	Concentr.	J.	$\bar{H}$mm.	Temp.	k	$\frac{Hk}{J}$	$\frac{Hk}{J}$
*	*i.*	1,0463	4,40	2,7802	32,25	13,98	146,45	1698,8	
	a.	1,0536	5,05				163 65		1898,4
1.	*i.*	1,0973	9,009	4,7038	35,38	16,75	277,55	2087,6	
	a.	1,1037	9,598				290,32		2183,7
2.	*i.*	—	—	8,6788	72,09	16,50	—	—	
	a.	1,1062	9.798				291,78		2423,7
3,	*i.*	1,0980	9,074	8,5690	67,97	16,45	278,98	2212,9	
	a.	1,1043	9,646				288,62		2289,4
4.	*i.*	—	—	4,7923	39,80	17,20	—	—	
	a.	1,1055	9,742				295,31		2452,5
5.	*i.*	—	—	8,9110	70,79	16,90	—	—	
	a.	1,1018	0,430				287,89		2287,0
		Mittel (*a*)	9,643			16,76			2327,26
							mittlerer Fehler		± 49,23

[1]) Für 16° C. bei 23,4 pCt.

Der mittlere Fehler jeder einzelnen Bestimmung beträgt freilich 3 pCt. des Werthes von Q_a, der des Mittelwerthes noch etwa 2,1 pCt. Die Stromintensitäten entsprechen resp. einem oder zwei Daniells.

Dass ferner der Wiedemann'sche Quotient für dieselbe Concentration von der Temperatur abhängig ist, beweist die folgende Beobachtungsreihe:

Apparat I. Tabelle 5.

No.		Spec. Gew.	Concentr.	J	H mm	Temperat.	k	$\frac{Hk}{J}$	$\frac{Hk}{J}$	Dasselbe berechnet.
1.	*i.*	1,1277	11.59	4,8867	50,33	23,16	376,14	3874,1		
	a.	1,1382	11,90				394,03		4058,4	4066,0
2.	*i.*	1,1290	11,70	4,3445	45,39	20,50	358,57	3746,2		
	a.	1,1400	12,07				376,11		3929,5	3918,3
*	*i.*	1,0290	2,81	1,9001	45,58	18,85	115,57	2772,4		
	a.	1,0329	3,18				126,54		3035,5	
3.	*i.*	1,1221	11,12	5,0925	58,02	15,46	312,09	3555,8		
	a.	1,1268	11,51				318,98		3634,3	3638,4

Ein * in der ersten Columne bedeutet in Tabelle 4, ebenso wie in Tabelle 5, einen Druckversuch mit $CuSO_4$-Lösung mit demselben Apparat.

Die Werthe von $\left(\frac{Hk}{J}\right)_a$ lassen sich durch die Formel

$$Q_t = 2779{,}9 \ \{1 + 0{,}01998\ t\}$$

angenähert darstellen, die danach berechneten Quotienten sind in der letzten Columne enthalten. Es scheint beachtenswerth, dass der Temperaturcoëfficient von dem analogen für $CuSO_4$ (pag. 27) nicht sehr verschieden ist.

Ursprünglich aber sind die Beobachtungen der Tabelle 5 ausgeführt worden, um zu ermitteln, wie sich für denselben Apparat der Quotient $\frac{Hk}{J}$ für $ZnSO_4$- zu demselben für $CuSO_4$-Lösungen verhält. Die auch chronologisch zwischen Nr. 2 und 3 stehende Beobachtung bezieht sich auf eine Kupfersulfatlösung.

Die Vergleichung giebt für 18,85° C

$ZnSO_4$ 11,83% Salzgehalt $Q_a = 3826{,}75$

$CuSO_4$ 3,18 " $= 3035{,}5$

Der Quotient der beiden Q_a ist:

$$\mathfrak{Q}\left(\frac{ZnSO_4}{CuSO_4}\right) = 1{,}260.$$

Ausserdem ist kurz vor den in Tabelle 4 zusammengestellten Versuchen ein Druckversuch mit $CuSO_4$-Lösung mit demselben Diaphragma ausgeführt worden. Stellen wir diese Resultate zusammen, so ergiebt sich

$ZnSO_4$ 9,64% Salzgehalt $Q = 2327{,}26$ [16,76° C]
$CuSO_4$ 5,05 " $= 1898{,}4$ [13,98° C]

Der Quotient beider ist jetzt:

$$\mathfrak{Q}\left(\frac{ZnSO_4}{CuSO_4}\right) = 1{,}226$$

Hätte man aber wieder eine Zinkvitriollösung von 11,83% Salzgehalt angewandt, so würde Q $(ZnSO_4)$ etwa im Verhältniss von 315 : 305 grösser geworden sein, es würde also sein (wie früher):

$$\mathfrak{Q}\left(\frac{ZnSO_4}{CuSO_4}\right) = 1{,}266.$$

Man hat sich vielleicht vorzustellen, dass sich Q $(ZnSO_4)$ mit abnehmender Concentration einer unteren Grenze nähert, welche für dasselbe Diaphragma gleich Q $(CuSO_4)$ ist. Die Rechnung scheint diese Auffassung zu unterstützen, man erhält nämlich aus den Werthen von $\mathfrak{Q}\left(\frac{ZnSO_4}{CuSO_4}\right)$

1,260 für 11,83%
1,226 für 9,64%

durch lineare Interpolation 1,076 für 0% Salzgehalt, also wirklich nahezu 1,00.

Wir haben also die Sätze:

1. *Für Druckversuche mit Zinksulfatlösungen ist der Quotient* $Q = \frac{Hk}{J}$ *eine Function des Salzgehaltes, dergestalt, dass er mit demselben stets zunimmt.*
2. *Derselbe Quotient ist für ein und dieselbe Concentration eine Function der Temperatur, er nimmt auch mit wachsender Temperatur zu.*
3. *Für unendlich abnehmenden Salzgehalt nähert sich der Quotient* Q $(ZnSO_4)$ *einer unteren Grenze, welche für dasselbe Diaphragma gleich* Q $(CuSO_4)$ *(bei derselben Temperatur?) ist.*

Der letzte Satz besitzt nicht den gleichen Grad von Evidenz wie die beiden ersten, aber doch eine so grosse Wahrscheinlichkeit, dass er ohne Bedenken formulirt werden durfte.

Mit Zinksulfatlösungen habe ich auch einige Ausfluss- oder Ueberführungsversuche ausgeführt, welche ich hier anhangsweise mittheile. Für dieselben wurde an das seitliche Ausflussrohr F des Apparates ein rechtwinklig nach unten gebogenes Rohr angesetzt, welches genau im Niveau der äusseren Füllung capillar endete. Zur Strommessung diente auch hier die Tangentenboussole, als Stromquelle wieder ein Daniell. Die in einer gewissen Zeit, welche mittelst einer Secunden schlagenden Uhr genau bestimmt wurde, (meist 5, bei zäherer Flüssigkeit etwa 10 Minuten), ausgeflossene Menge wurde in einem verschliessbaren Gläschen gewogen; die daraus berechnete, in der Zeiteinheit (Secunde) ausgeflossene Masse in Milligrammen giebt die Columne M, J ist die Stromstärke. Es sind je drei Versuche mit derselben Füllung unmittelbar nacheinander ausgeführt worden.

Die sich anschliessende Tabelle 6a enthält Mittelwerthe aus der Tabelle 6, wobei gleichzeitig Gruppe III und IV zusammengefasst sind, k ist das Leitungsvermögen der Lösung für die mittlere Temperatur, V das in der Zeiteinheit ausgeflossene Volumen.

Ausflussversuche mit $ZnSO_4$-Lösungen. Apparat I. Tabelle 6.

No.	Spec. Gewicht	Salzgehalt	Temperatur	M.	J.	$\frac{M}{J}$.
I.	1,0996	9,22	16,67	1,2894	4,2717	0,3018
			16,75	1,2918	4,2568	0,3035
			16,81	1,2791	4,2485	0,3011
II.	1,1620	14,42	17,78	1,1025	5,5691	0,1980
			17,93	1,0777	5,5777	0,1932
			18,01	1,0914	5,5731	0,1958
III.	1,2046	17,69	18,25	0,9767	5,6393	0,1731
			18,35	1,0103	5,7131	0,1768
			18,39	1,0330	5,7597	0,1794
IV.	1,2068	17,82	17,24	0,5010	2,9289	0,1711
			17,48	1,0503	5,9444	0,1767
			17,54	0,5017	2,9244	0,1715
V.	1,3183	25,72	17,92	0,4592	2,9077	0,1579
			18,52	1,4405	?	—
			18,36	0,4520	2,7596	0,1638

Tabelle 6a.

Salzgehalt.	Temp.	$\frac{V}{J}$	k	$\frac{Mk}{J}$	f_{18}	$\frac{Vk}{J}$	Dasselbe berechnet
9,22	16,74	0,2747	281,7	85,10	0,8365	73,38	72,91
14,42	17,91	0,1686	386,2	75,58	0,6294	66,63	66,76
17,76	17,88	0,1442	431,2	75,37	0,5080	62,17	63,15
25,72	18,14	0,1221	468,2	75,33	0,2858	57,17	56,54

Für Kupfervitriollösungen verschiedener Concentration hat Hr. Wiedemann gefunden, dass die in gleichen Zeiten durch gleiche Stromintensitäten übergeführten Mengen mit abnehmendem Salzgehalt rascher zunehmen, als die Leitungswiderstände, so dass der Quotient $\frac{Mk}{J}$ mit wachsender Concentration abnimmt.

Meine Versuche an Zinksulfatlösungen lassen eine solche Abnahme in niedrigen Concentrationsgraden auch erkennen, bemerkenswerth aber ist es, dass $\frac{Mk}{J}$ bei höherem Salzgehalt für Zinkvitriollösungen innerhalb sehr weiter Grenzen (14 bis 26 pCt.) nahezu constant erscheint.

Hr. Wiedemann ist der Ansicht, dass die innere Reibung der Flüssigkeiten nicht ohne Einfluss auf diese Erscheinungen der galvanischen Ueberführung sein könne. Da nun Hr. Grotrian[1]) dieselbe für Zinkvitriollösungen bestimmt hat, so habe ich die Werthe der Fluidität (eine dem reciproken Reibungscoëfficienten proportionale Zahl), für 18° C. daselbst entnommen, sie finden sich in Tabelle 6a unter f_{18}.

Es ergiebt sich daraus, dass der Quotient $\frac{Vk}{J}$ sich als lineare Function der Fluidität darstellen lässt; setzen wir nämlich $\frac{Vk}{J} = V(f)$, so ist für Tabelle 6a

$$V(f) = 48{,}05 \{ 1 + 0{,}6186\ f \}$$

Die nach dieser Formel berechneten Werthe von $\frac{Vk}{J}$, welche sich bereits in der letzten Columne von Tabelle 6a finden, differiren im Maximum nur um 1,5 pCt. gegen die beobachteten.

1) Pogg. Ann. 160. 1877. pag. 263.

5.

Die Versuche mit $Cu(NO_3)_2$- und $Zn(NO_3)_2$-Lösungen.

Die Druckversuche mit salpetersauren Salzlösungen tragen einen etwas anderen Character als die mit schwefelsauren Salzlösungen. Es liegt das darin begründet, dass die Nitrate schon in sehr verdünnten Lösungen ein viel besseres Leitungsvermögen zeigen und darum leichter electrolysirt werden als die Sulfate. Die Electrolyse ist bei grösserer Stromstärke von einer Gasentwicklung an der Kathode begleitet. Operirt man also mit geringen Stromintensitäten, um die Electrolyse zu beschränken, so erhält man keine genügenden Steighöhen am Manometer, benutzt man aber grössere Stromstärken, so fällt das Metall (als blauer Niederschlag, Oxydhydrat?) an der Kathode sehr rasch aus und bewirkt eine bedeutende Concentrationsänderung und eine fortwährende Variation der Stromstärke. Die Folge davon ist wiederum, dass man nicht in der Lage ist, stationäre Zustände von der Zeitdauer, wie bei den früheren Versuchen, beobachten zu können. Die früher beschriebene Indication des stationären Zustandes durch die Strommessung fällt ausserdem auch weg. Endlich zeigte sich durchgehends, dass die Diaphragmen von den salpetersauren Salzlösungen sehr stark angegriffen wurden.

Alle diese Schwierigkeiten haben mich lange Zeit die Sicherheit meiner Beobachtungen an Kupfernitratlösungen bezweifeln lassen, besonders da sie zu meinen ersten Experimenten gehörten, bei denen die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten noch nicht mit Hülfe von specifischen Gewichtsbestimmungen genauer ermittelt wurde; ich bin deshalb dem Hrn. Prof. Dr. Dorn zu besonderem Dank dafür verpflichtet, dass derselbe mir die Benutzung und Publication einer von ihm ausgeführten vollständigeren und correcteren Beobachtungsreihe als die meinigen sind, gütigst gestattete.

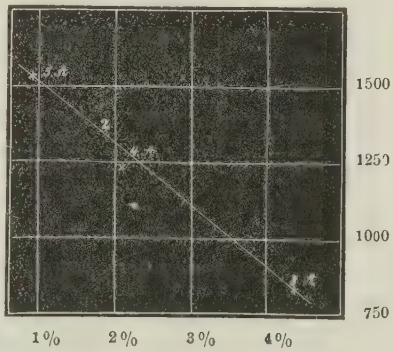
Für alle diese Versuche, bei denen in der Regel im Innern des Diaphragmas eine bedeutende Deconcentration der Lösung eingetreten ist, geht für $\left(\frac{Hk}{J}\right)_i$ offenbar jede Gesetzmässigkeit verloren, man braucht nur den Verlauf des Experimentes zu beschleunigen, (indem man mit Hülfe eines Kautschukschlauches das Manometer bis in die Nähe des muthmaasslichen stationären Standes aufsaugt, während gleichzeitig der Quetschhahn am Apparat geöffnet wird) ode rdasselbe langsam verlaufen zu lassen, je nachdem man einen grossen oder kleinen Werth von $\left(\frac{Hk}{J}\right)_i$ erhalten will.

Apparat II. Druckversuche mit $Cu(NO_3)_2$-Lösungen.
(Beob. Hr. Prof. Dr. Dorn).

Tabelle 7.

No.		Spec. Gew.	Concentr.	Temper.	H	J	k	$\left(\frac{Hk}{J}\right)_u$	$\left(\frac{Hk}{J}\right)_i$	$\left(\frac{Hk}{J}\right)_a$
1.	*u.*	1,0065	0,806	20,64	31,93	1,2359	67,98	1756,4		
2.	*u.*	1,0153	1,878	20,58	22,45	2,5517	148,59	1307,3		
3.	*u.*	1,0331	4,060	20,87	10,74	3,9698	291,86	789,6		
	i.	1,0275	3,372				246,98		668,2	
	a.	1,0356	4,367				311,89			843,8
4.	*u.*	1,0153	1,878	21,18	18,78	2,5330	150,44	1112,8		
	i.	1,0102	1,252				102,77		761,9	
	a.	1,0173	2,124				166,57			1234,9
5.	*u.*	1,0065	0,806	21,98	27,02	1,3355	69,96	1415,4		
	i.	1,0048	0,597				53,80		1088,5	
	a.	1,0071	0,879				75,66			1530,7

Die innere Lösung spielte für die Druck- und Ueberführungs-Versuche jedenfalls nur die Rolle einer, ich möchte sagen flüssigen, Electrode. Der äusseren Concentration kommt dagegen eine höhere Bedeutung zu; mit ihrem oder einem sehr wenig davon verschiedenen Salzgehalt tritt die Flüssigkeit in die Poren des Diaphragmas ein. Es ist deshalb wohl nicht Zufall, dass die Werthe von $\left(\frac{Hk}{J}\right)_a$ in den drei letzten Versuchen ein besonders einfaches Gesetz zeigen, sie sind als lineare Function des Salzgehaltes darstellbar.



Druckvers. mit $Cu(NO_3)_2$-Lösungen.
Tabelle 7.

Uebrigens haben mich die hier entwickelten Gründe auch bei den Versuchen mit den Sulfaten veranlasst, auf die Quotienten $\left(\frac{Hk}{J}\right)_a$ für die äussere Lösung besondere Rücksicht zu nehmen.

Jedenfalls ist durch die obigen Experimente für die Kupfernitratlösungen bewiesen, dass der Quotient $\frac{Hk}{J}$ mit zunehmendem

Salzgehalt rasch abnimmt. Deshalb war es nicht möglich, Druckversuche mit concentrirteren Lösungen auszuführen.

Die in der folgenden Tabelle 8 zusammengestellten Versuche, welche zu meinen ersten gehören, sind weniger dazu, das letzte Resultat nochmals zu liefern, — viel wesentlicher scheint es mir, dass durch die No. 3, 4 und 8, 9 das Gesetz der Proportionalität von Stromstärke und Steighöhe auch für salpetersaure Lösungen verificirt ist.

Druckversuche mit Apparat I. Tabelle 8.

No.	Salz.	Concentr.	Temperatur.	H	J	k	$\frac{Hk}{J}$
1.	$CuSO_4$	2,79	15,50	144,27	4,0850	107,12	3783
2.	$CuSO_4$	2,79	15,25	72,65	2,0247	106,53	3822
3.	$Cu(NO_3)_2$	4,06	15,00	16,20	4,3428	258,00	962
4.	$Cu(NO_3)_2$	4,06	15,65	28,50	7,8935	261,69	944
5.	$CuSO_4$	2,79	13,90	63.24	1,7158	103,35	3809
6.	$CuSO_4$	2,79	14,00	120,32	3,2701	103,58	3811
7.	$Cu(NO_3)_2$	1,88	13,10	41,70	1,8735	125,72	2798
8.	"	0,806	10,30	52,30	0,7733	53,64	3628
9.	"	0,806	10,35	64,84	1,0643	53,71	3474
10.	"	1,88	9,40	38,90	1,6098	114,49	2767

Ausserdem aber deuten die Zahlen dieser Tabelle darauf hin, dass die obere Grenze, welche der Quotient $\frac{Hk}{J}$ mit abnehmendem Salzgehalt erreicht, mit dem Werthe von $\frac{Hk}{J}$, welcher sich für $CuSO_4$-Lösungen an demselben Apparate ergeben, nahezu übereinstimmt, man vergleiche dazu No. 5, 6, mit 8 und 9.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass zwei von Hrn. Prof. Dr. Dorn ausgeführte Ausflussversuche mit $Cu(NO_3)_2$-Lösungen (von 0,806 und 1,88 pCt. Gehalt) ergeben haben, dass sowohl $\frac{M}{J}$ als auch $\frac{Mk}{J}$ (Bezeichnung wie in Tabelle 6 und 6a) mit wachsender Concentration abnehmen.

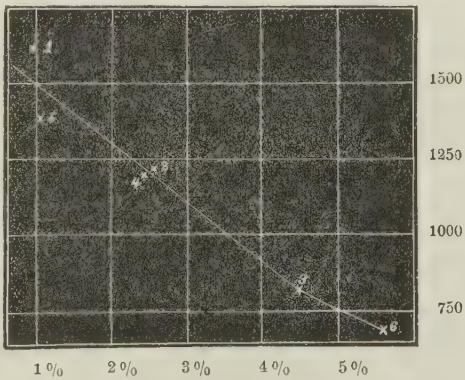
Die Versuche mit salpetersauren Zinklösungen schliessen sich an die vorhergehenden durch die gemeinsamen Schwierigkeiten und die gleichartigen Resultate sehr eng an. Die Electrolyse macht sich hier in der unbequemsten Weise geltend, in kurzer Zeit ist

die Kathode mit strahlenförmig angeschlossenen Nadeln von Zinkoxyd dicht bedeckt, weshalb die Stromstärke in fortwährender Abnahme bleibt; bei concentrirteren Lösungen und grösserer Stromintensität zeigte sich ausserdem durch einen nicht näher aufgeklärten secundären, electrolytischen Process eine Gasentwicklung an der Kathode. Es war deshalb nothwendig mit sehr geringen Stromstärken und möglichst rasch zu operiren.

Druckversuche mit $Zn(NO_3)_2$-Lösungen. Apparat *K*. Tabelle 9.

No.		Spec. Gewicht.	Concentr.	Temp.	*H*	*J*	*k*	$\left(\frac{Hk}{J}\right)_i$	$\left(\frac{Hk}{J}\right)_a$
1.	*i.*	1,0080	0,93	15,85	19,14	0,9024	73,60	1561	
	a.	1,0084	0,98				76,47		1622
2.	*i.*	1,0172	2,02	17,20	32,81	5,2158	154,81	974	
	a.	1,0220	2,60				193,50		1217
3.	*i.*	1,0305	3,62	17,10	16,62	6,0947	256,65	700	
	a.	1,0374	4,43				303,70		828
4.	*i.*	1,0192	2,23	17,30	29,74	4,4070	171,54	1158	
	a.	1,0201	2,42				178,80		1207
5.	*i.*	1,0073	0,84	16,90	46,13	2,6922	70,27	1204	
	a.	1,0087	1,01				80,80		1384
6.	*i.*	1,0429	5,10	14,90	8,32	4,1812	309,75	617	
	a.	1,0466	5,54				357,30		711

Diese Beobachtungsreihe (graphische Darstellung von $\left(\frac{Hk}{J}\right)_a$ nebenan) zeigt in den Versuchen 1 bis 5 die rasche Abnahme des Wiedemann'schen Quotienten mit wachsender Concentration, im Mittel ist auch diese Abnahme dem Salzgehalt proportional. Eine gute Controle giebt No. 6; dieser Versuch ist längere Zeit vor den übrigen ausgeführt worden:



Druckversuche $Zn(NO_3)_2$-Lösungen. Tab. 9.

um eine messbare Steighöhe zu bekommen, war hierbei auch das Manometer mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt.

Für die Druckversuche mit den salpetersauren Salzen haben wir somit die Sätze:

1. *Bei Anwendung derselben Lösung ist die Steighöhe der Stromstärke proportional. — Ist nur für $Cu(NO_3)_2$ bewiesen.*
2. *Mit zunehmendem Salzgehalt nimmt der Wiedemann'sche Quotient $\frac{Hk}{J}$ rasch ab, er erscheint innerhalb der beobachteten Grenzen nahezu als lineare Function der Concentration, wenn die Concentration und die Leitungsfähigkeit der äusseren Lösung am Ende des Experimentes in Anrechnung gebracht wird. Bemerkenswerth ist an den graphischen Darstellungen, dass die beiden Graden, welche $\frac{Hk}{J}$ als Function des Salzgehaltes der Lösungen darstellen, parallel sind.*
3. *Der Quotient $\frac{Hk}{J}$ nähert sich mit abnehmendem Salzgehalt einer oberen Grenze, welche mit dem Werth von $\frac{Hk}{J}$ für $CuSO_4$-Lösung an demselben Apparate zusammenfällt. — Nur für $Cu(NO_3)_2$ bewiesen.*

Da Druckversuche mit Salzlösungen anderer Metalle ausser an manchen sonstigen Schwierigkeiten wohl meist an der Unvermeidlichkeit secundärer electrolytischer Processe an der Kathode scheitern dürften, so schliesse ich die vorstehenden Untersuchungen hiermit ab.

In ihrer Gesammtheit haben meine Druckversuche die folgenden Resultate ergeben:

1. *Das vierte Wiedemann'sche Gesetz: „Die bewegende Kraft des galvanischen Stromes, gemessen durch die Druckhöhe, welche der Fortführung der Flüssigkeit durch denselben das Gleichgewicht hält, ist direct proportional der Intensität des Stromes", bisher nur für destillirtes Wasser und $CuSO_4$-Lösungen bewiesen, ist auch für Zinksulfat und Kupfernitratlösungen bestätigt.*
2. *Das fünfte Wiedemann'sche Gesetz: „Die Druckhöhe ist unter sonst gleichen Verhältnissen dem Leitungs-*

widerstande der Flüssigkeiten proportional" $\left(\frac{Hk}{J} = const.\right)$ *gilt nur für $CuSO_4$-Lösungen von gleicher Temperatur.*

3. *Bei $ZnSO_4$-Lösungen nimmt der Wiedemann'sche Quotient $\frac{Hk}{J}$ mit wachsendem Salzgehalt zu, bei $Zn(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2$-Lösungen dagegen mit wachsendem Salzgehalt rasch ab.*
4. *Diese letztere Abnahme ist für geringe Concentrationsgrade dem Salzgehalt der Lösung proportional, wenn die Constanten der Flüssigkeit an der Anode zur Berechnung benutzt werden.*
5. *Für $CuSO_4$- und $ZnSO_4$-Lösungen ist eine Zunahme des Quotienten $\frac{Hk}{J}$ mit zunehmender Temperatur constatirt.*
6. *Die obere Grenze, welche der Quotient $\frac{Hk}{J}$ für die Lösungen der Nitrate, und die untere, welche er für die $ZnSO_4$-Lösungen bei unendlich abnehmendem Salzgehalt erreicht, fällt (bei Anwendung desselben Diaphragmas) mit der Constanten $\frac{Hk}{J}$ für $CuSO_4$-Lösungen — gleiche Temperatur vorausgesetzt, — zusammen.*

Der letzte Satz konnte nicht als sicher bewiesen, sondern nur als wahrscheinlich aufgestellt werden.

III. THEIL.

EINIGE BEMERKUNGEN UEBER DAS GALVANISCHE LEITUNGSVERMÖGEN DER FLÜSSIGKEITEN.

§ 1.

Hr. F. Kohlrausch[1]) hat in seinen oft citirten Arbeiten zuerst erfolgreich versucht, molekulare Relationen für das Leitungsvermögen der von ihm untersuchten Electrolyte aufzufinden.

---

[1]) Erst nachdem ich die vorliegende Arbeit der Facultät vorgelegt hatte, sind mir durch Hrn. Prof. Dr. O. E. Meyer die beiden Abhandlungen

Er definirt[1]) die Grenze des Verhältnisses des Leitungsvermögens zum Salzgehalt resp. Säuregehalt einer Flüssigkeit als das „specifische Leitungsvermögen des Körpers (Salzes) in wässeriger Lösung."

Es ist mit anderen Worten „dasjenige Leitungsvermögen, welches die Lösung für den Procentgehalt 100 haben würde, wenn dasselbe für alle zugesetzten Mengen ebenso zunähme als anfangs", oder geometrisch die Tangente des Winkels, welchen die im Nullpunkte an die Curve des Leitungsvermögens gezogene Tangente mit der Abscissenaxe (Abscissen sind die durch 100 dividirten Procente) bildet. Demgemäss setzt Hr. Kohlrausch

$$k = \varkappa p - \varkappa' p^2,$$

worin $p = 0{,}05$ und $0{,}1$ (d. i. 5 und 10 pCt), und erhält so in $\varkappa$ die oben definirte specifische Leitungsfähigkeit des Salzes.

Zunächst hat derselbe (gleichzeitig unabhängig von ihm Hr. R. Lenz in Petersburg)[2]) gezeigt, dass, wenn man unter A das chemische Aequivalentgewicht des wasserfreien Salzes versteht, das Produkt $A\varkappa$, „das Leitungsvermögen nach Aequivalenten" für die Chloride der Alkalien: KCl, $NaCl$, $LiCl$, NH_4Cl eine Constante ist, welche mit derselben Constanten für die alkalischen Erden: $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$ und $MgCl_2$ übereinstimmt, sobald man das Molekulargewicht der ersteren doppelt nimmt.

Später[3]) hat Hr. Kohlrausch das Leitungsvermögen mehrerer Säuren in ähnlicher Weise betrachtet und gefunden, dass das specifische Leitungsvermögen nach Aequivalenten $A\varkappa$ für HCl, HJ, HBr, HNO_3 ebenfalls einen gemeinsamen constanten Werth hat.

Sehr merkwürdig ist es nun, dass in keiner der citirten Arbeiten[4]) eine Bemerkung darüber zu finden ist, dass zwischen der Constanten $A\varkappa$ für HCl und derselben für die Chloride eine sehr einfache Beziehung besteht.

In der folgenden Tabelle sind die $A\varkappa$ für $Cu(NO_3)_2$ und $Zn(NO_3)_2$ aus meinen Beobachtungen berechnet.

---

des Hrn. Kohlrausch Gött. Nachr. 1876. No. 10 und 1877 No. 9 bekannt geworden, einige daselbst schon enthaltenen Resultate, welche ich ebenfalls abgeleitet hatte, habe ich nachträglich aus meinem Text entfernt.

[1]) Pogg. Ann. 154. 1875. pag. 235.

[2]) conf. Pogg. Ann. 160. 1877. pag. 425.

[3]) Pogg. Ann. 159. 1876. pag. 267.

[4]) Das gilt auch für die in den Gött. Nachr. enthaltenen Abhandlungen.

Tabelle 1.

Salz od. Säure	$10^6 \times_{18^0}$	$A.$	Ax	$2.Ax$	$4.Ax$
HCl	887	36,5	0,0323		
HBr	383	81	0,0310		
HJ	250	128	0,0319		
HNO_3	534	63	0,0336		
KCl	131	74,5	0,0098		0,0390
$NaCl$	138	58,5	0,0081		0,0323
$LiCl$	160	42,5	0,0068		0,0272
NH_4Cl	177	53,5	0,0095		0,0379
$BaCl_2$	77	208	0,0160	0,0320	
$SrCl_2$	98	158	0,0155	0,0310	
$CaCl_2$	134	111	0,0149	0,0299	
$MgCl_2$	150	95	0,0143	0,0285	
$Cu(NO_3)_2$	81	187,5	0,0152	0,0304	
$Zn(NO_3)_2$	86	189,5	0,0162	0,0324	

Es ergeben sich hieraus die folgenden Sätze:

1. *Die specifische Leitungsfähigkeit nach Aequivalenten der Haloidsalze der einwerthigen Alkalimetalle ist constant gleich einem Viertel von derjenigen der Wasserstoffsäuren.*
2. *Die specifische Leitungsfähigkeit nach Aequivalenten der Haloidsalze der alkalischen Erden und der Nitrate der zweiwerthigen Metalle Cu und Zn ist constant und halb so gross als diejenige der Wasserstoffsäuren und der Salpetersäure.*

§ 2.

Schon vor längerer Zeit hat Hr. Quincke[1]) die Bemerkung gemacht, dass $CuSO_4$, $ZnSO_4$ und $MgSO_4$ in sehr verdünnten Lösungen dieselbe Leitungsfähigkeit besitzen, es lag also nahe, auch für die Reihe der schwefelsauren Salze ähnliche Relationen zu suchen wie die eben betrachteten.

Soweit es irgend thunlich schien, benutzte ich hierzu noch die in neuerer Zeit ausgeführten Widerstandsbestimmungen der Hrn. Berggren[2]) und Svenson[3]), obgleich die Verschiedenheit

[1]) Pogg. Ann. 144. 1871. pag. 178. Anmerk. 1.

[2]) Wiedemanns Ann. 1. 1877. pag. 506.

[3]) Svenson: Inaug.-Diss. Lund. 1877. Auszug in den Beibl. zu den Ann. 2. pag. 46.

der Beobachtungstemperaturen für die Benutzung dieser Arbeiten ziemlich unbequem ist und Unsicherheiten veranlassen kann.

Der für $MgSO_4$ bei 18° berechnete Werth von $\varkappa$ ist auf Grund zweier von Hrn. Grotrian[1]) mitgetheilten Zahlen (die Messungen selbst sind von Hrn. F. Kohlrausch) gefunden; für $MnSO_4$ habe ich $\varkappa$ aus einer eigenen Widerstandsbestimmung einer Lösung von 1,578% linear ($k = \varkappa p$) berechnet.

Tabelle 2.

Salz.	Beobacht.	Temperatur.	A	$\varkappa\ 10^7$	$A\varkappa$	3. $A\varkappa$	6 $A\varkappa$
H_2SO_4	Kohlrausch	18°	98	4150	0,0406		
$CuSO_4$	Fr.	18	159,5	433	0,00690		0,0415
$ZnSO_4$	"	18	161,2	425	0,00687		0,0412
$MnSO_4$	"	18	151	475	0,00717		0,0433
$ZnSO_4$	Fr.	10	161,2	358	0,00576		0,0346
		20		443	0,00714		0,0428
		30		533	0,00860		0,0516
$MgSO_4$	Kohlrausch	18	120	628	0,00753		0,0452
$MgSO_4$	Berggren	7,8	120	455	0,00546		0,0327
K_2SO_4	"	8,8	174,4	688	0,01200	0,0360	
K_2SO_4	Svenson	16	174,4	916	0,01597	0,0479	
Na_2SO_4	Berggren	6,5	142	742	0,01054	0,0316	
$(NH_4)_2SO_4$	"	7,8	132	989	0,01304	0,0391	
$Al_2(SO_4)_3$	Svenson	18	343	383	0,01313	0,0394	

So schwer auch die Zahlen der Hrn. Berggren und Svenson eine Vergleichung zulassen, so zeigen sie doch eine bemerkenswerthe Annäherung an die für $ZnSO_4$ für die Temperaturen 10 und 18° berechneten Produkte $A\varkappa$. Demnach scheint es nicht ungerechtfertigt, folgende Sätze auszusprechen:

1. *Das specifische Leitungsvermögen der Schwefelsäure nach Aequivalenten ist sechsmal so gross, als dasselbe der schwefelsauren Salze, welche ein zweiwerthiges Metall enthalten.*
2. *Das specifische Leitungsvermögen der Schwefelsäure nach Aequivalenten ist das Dreifache desselben für diejenigen schwefelsauren Salze, welche ein einwerthiges Metall enthalten.*

Der letzte Satz gilt auch für schwefelsaure Thonerde.

Gewisse Einschränkungen dieser Sätze sind übrigens schon jetzt zu erkennen. Ebenso wie KCl und NH_4Cl in der Tabelle 1

[1]) Pogg. Ann. 157. 1876. pag. 249.

die bedeutendsten Abweichungen zeigen, so scheint es, als ob auch die Werthe von $A\varkappa$ für K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ den Mittelwerth erheblich übersteigen. Genügend ist die Uebereinstimmung offenbar für Na_2SO_4 (ebenso wie früher bei $NaCl$,) und $MgSO_4$ (nach Berggren), auffallen wird sie besonders bei $Al_2(SO_4)_3$.

§ 3.

Die Zahlen der Tabelle 2 erlauben noch in einer anderen Richtung einen Schluss.

Das specifische Leitungsvermögen der Salze $\varkappa$ ist natürlich von der Temperatur abhängig, in der angegebenen Tabelle findet es sich z. B. für $ZnSO_4$ für 10, 20, 30°. Es ist nicht ohne Weiteres klar, ob diese Aenderung mit der Temperatur proportional ist, oder eine complicirtere analytische Gestalt hat, doch dürfte als Annäherung innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls die Darstellung in der Form

$$\varkappa_t = \varkappa_0 (1 + \varepsilon t)$$

vorläufig genügen.

Für $A\varkappa_0$ und ε erhält man folgende Werthe:

Tabelle 3.

Salz	$A\varkappa_0$	ε	Abweich. gegen M.
$ZnSO_4$	0,004327	0,03282	— 163
$CuSO_4$	0,004367	0,03357	— 88
$Cu(NO_3)_2$	0,008531	0,03590	+ 145
$NaCl$	0,005066	0,03460	+ 15
$BaCl_2$	0,010007	0,03493	+ 48
$SrCl_2$	0,009654	0,03489	+ 44
	Mittel:	0,03445	

Zuerst sieht man, dass der Coëfficient ε [1]) meist etwas grösser ist als das analoge α in den Tabellen für die Leitungsfähigkeit der Salzlösungen im ersten Theile, (besondere Uebereinstimmung zeigen α und ε für $CuSO_4$), dann aber ist nicht zu verkennen, dass derselbe für alle Salze in obiger Tabelle nahezu einen constanten Werth hat, die Abweichungen erreichen nur für $ZnSO_4$ 5 pCt. des Mittelwerthes. Dieser selbst aber zeigt eine auffällige Uebereinstimmung mit einem ähnlichen Coëfficienten in der Formel für die Abhängigkeit der inneren Reibung des Wassers von der Temperatur.

Die innere Reibung des Wassers η ist gegeben durch die Formel [2]):

[1]) Vergl. Gött. Nachr. 1877. pag. 194.

[2]) Wiedemann. Annal. 2. 1878. pag. 394.

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0}\left\{1 + 0{,}03315t + 0{,}0002437t^2\right\}.$$

Die Differenz zwischen 0,03315 und 0,03445 beträgt nur 4 pCt.

Rechnet man die vorstehende Formel für das Intervall von 10 bis 20° um, so ist:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0}\left\{1 + 0{,}03721t\right\},$$

man darf also, wenn man $\frac{1}{\eta}$ die Fluidität nennt, den Satz formuliren:

Der Temperatur-Coëfficient des specifischen Leitungsvermögens der Salze ($\varkappa$) *ist (innerhalb der beobachteten Grenzen) für alle darauf untersuchten Salze nahezu derselbe und gleich dem Temperatur-Coëfficienten der Fluidität des Wassers*[1]).

Daraus folgt nunmehr streng, dass $A\varkappa_t$ für eine feste Temperatur in jeder der untersuchten Salzgruppen eine Constante ist, eine Folgerung, welche für die einzelnen Fälle auch schon in den § 1 und 2 hätte gezogen werden können.

Ist also f_t die Fluidität des Wassers und giebt die Function $\varphi(t)$ ihre Abhängigkeit von der Temperatur, so ist

$$f_t = \frac{1}{\eta_0}\,\varphi(t)$$

Der letzte Satz verlangt aber auch:

$$\frac{\varkappa_t = \varkappa_0\,\varphi(t)}{\varkappa_t = \varkappa_0 \cdot f_t \cdot \eta_0}$$

Nun ist für gewisse Gruppen von Salzen $A\varkappa_0 = P_i$, worin P_i für jede Gruppe eine Constante und i der „Gruppenindex" ist. Folglich:

$$\varkappa_t = \frac{P_i}{A}\,\eta_0 \cdot f_t.$$

Nachdem schon lange eine Beziehung zwischen Fluidität und Leitungsvermögen vermuthet war, hat Hr. Grotrian[2]) bereits die

[1]) Dieser Satz ist, wie ich zugeben muss, noch nicht genügend streng bewiesen, dazu sind noch Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit sehr verdünnter Salzlösungen nöthig, eine darauf bezügliche Publication hat Hr. Kohlrausch in Aussicht gestellt.

[2]) Pogg. Ann. 157. 1876. pag. 248 ff., Pogg. Ann. 160. 1878. pag. 262 ff. Hr. Grotrian weist auch darauf hin, dass das Verdienst, diese Analogie zuerst erkannt zu haben, Hrn. G. Wiedemann (Pogg. Ann. 99. 1856. pag. 229) gebührt.

Form derselben festzustellen versucht, ist aber zu keiner einfachen Relation, wie die eben gegebene, sondern nur zum Nachweis von Analogien (besonders für den Temperatur-Coëfficienten) gelangt, weil er das specifische Leitungsvermögen der Lösungen k auch für bedeutende Concentrationen mit ihrer Fluidität verglichen hat. Bei meiner Art der Betrachtung aber ergiebt sich die Proportionalität des specifischen Leitungsvermögens der Salze $\varkappa$ (in sehr verdünnter Lösung) mit der Fluidität, welche mit der des Wassers identisch ist.

Damit ist aber die Wiedemann'sche Hypothese, dass der galvanische Leitungswiderstand der Salzlösungen seinen Grund in der inneren Reibung ihrer Molekeln hat, auf das Beste bestätigt: Enthält die Lösung in der Volumeneinheit neben den Wassermolekeln viel Salzmolekeln, so setzt sich der galvanische Widerstand aus Reibung von Wassermolekeln an Wasser, von Salzmolekeln an Wasser und von Salzmolekeln an Salzmolekeln zusammen, je mehr aber die Lösung verdünnt wird, um so mehr verschwindet der Einfluss der letzten beiden Arten von Reibung, so dass für den — oben in Betracht gezogenen — Grenzfall äusserster Verdünnung nur noch die Reibung der Wassermolekeln an Wassermolekeln übrig bleibt.

§ 4.

Die vorhergehenden Untersuchungen über die specifische Leitungsfähigkeit nach Aequivalenten haben die Ueberzeugung hervorgerufen, dass jeder Salz- oder Säuremolekel (in ganz verdünnten Lösungen) die Fähigkeit zukomme, in der Zeiteinheit eine ganz bestimmte Quantität Electricität zu leiten. Diese Quantität ist nur bestimmt durch die Säure, das Aequivalentgewicht des Salzes und die Werthigkeit des Metalles in demselben.

Man wird deshalb versucht sein, anzunehmen, dass die specifische Leitungsfähigkeit nach Aequivalenten auch für mehrgliederige Atomcomplexe — *in specie* für Doppelsalze — durch diejenige ihrer Bestandtheile genau bestimmt sein muss. Die nächstliegende Hypothese ist die, dass $A\varkappa$ für ein Doppelsalz gleich der Summe der $A\varkappa$ der beiden dasselbe constituirenden einfachen Salze sei, was wir symbolisch durch die Gleichung

$$A\varkappa\,(S_1 + S_2) = A\varkappa\,(S_1) + A\varkappa\,(S_2)$$

ausdrücken können.

Zur Prüfung dieser Ansicht an experimentellen Thatsachen sind die Leitungsfähigkeitsbestimmungen von Alaunen, welche Hr.

Svenson ausgeführt hat, das einzige Beobachtungsmaterial. Wegen der Unsicherheit der Rechnung habe ich hier folgendes Annäherungsverfahren eingeschlagen. Da die Curven der Alaune im Anfang nahezu gerade Linien darstellen, so ist für mehrere niedere Concentrationsgrade $\varkappa$ aus der Gleichung $k = \varkappa p$ berechnet und aus mehreren Werthen von $\varkappa$ das Mittel gezogen.

Wenn nun die vorhin ausgesprochene Hypothese richtig ist, so muss für die Alaune, z. B. für Natronalaun sein:

$$A\varkappa \{Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3\} = A\varkappa \{Na_2SO_4\} + A\varkappa \{Al_2 (SO_4)_3\}.$$

oder nach den früheren Sätzen (§ 2.):

$$A\varkappa \{Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3\} = 2.A\varkappa \{Na_2SO_4\}$$

oder weiter:

$$A\varkappa \{Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3\} = 4.A\varkappa \{ZnSO_4\}$$

Hierzu sehe man die folgende Tabelle. Tabelle 4.

Salz	Constitution (ohne Krystallwasser.)	$A\varkappa$	Temp.	$4.A\varkappa\{ZnSO_4\}$
Kalialaun	$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$	0,02475	15°	0,02480
„		0,02563	16°	0,02494
Natronalaun	$Na_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$	0.02404[1])	15°	0,02480
Ammoniakalaun	$(NH_4)_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3$	0,02527	16°	0,02494
Eisenammoniakalaun	$(NH_4)_2SO_4 + Fe_2SO_4)_3$	0,02450	15°	0,02480
Kalichromalaun (grün)	$K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3$	0,02660	17°	0.02508
„ (roth)		0,02520	15°	0,02480

Die aufgestellte Hypothese ist damit in befriedigender Weise bestätigt, es gilt also der Satz:

Das specifische Leitungsvermögen nach Aequivalenten ist für die schwefelsauren Doppelsalze (Alaune) constant und in den controlirten Fällen gleich der algebraischen Summe desselben Leitungsvermögens der sie constituirenden einfachen Salze, in Zeichen:

$$A\varkappa(S_1+S_2) = A\varkappa(S_1) + A\varkappa(S_2).$$

Beachtenswerth ist besonders noch die wahrscheinliche Gültigkeit des Satzes für Eisenammoniakalaun und Chromalaun, obgleich $A\varkappa$ für $Fe_2(SO_4)_3$ und $Cr_2(SO_4)_3$ noch nicht bestimmt ist und man nur aus der analogen chemischen Constitution mit $Al_2(SO_4)_3$ vermuthen kann, dass das für dieses letzte Salz bestimmte Leitungsvermögen $A\varkappa$ auch ihnen zukommt, eine Annahme, auf welche die Zahlen der Tabelle 4 deutlich hinweisen.

[1]) Auf gewöhnliche Weise aus $k = \varkappa p - \varkappa' p^2$ berechnet.

§ 5.

Endlich habe ich die schwefelsauren Salze noch auf ein Analagon zu dem Satz von Kohlrausch, dass „das specifische Leitungsvermögen der Haloidsalze $\varkappa$ dem specifischen Volumen v, d. i. dem reciproken Werth des specifischen Gewichtes s, proportional ist", untersucht.[1] Die specifischen Gewichte der wasserfreien Salze sind dem Handbuch der Chemie von Gmelin-Kraut entnommen und wo mehrere Bestimmungen angegeben waren, ist das Mittel daraus gezogen, die specifischen Gewichte der Alaune sind einer Abhandlung der Hrn. Favre und Valson[2] entlehnt.

Es soll untersucht werden, ob für alle oder einige schwefelsauren Salze

$$\varkappa = Cv \qquad \text{oder} \qquad \varkappa s = C = \text{const.}$$

ist; dazu giebt die folgende Tabelle 6 in der letzten Columne die Werthe des Produktes $\varkappa s$.

Tabelle 5.

Salz	s	$\varkappa\ 10^7$	Temperatur	$10^6 C = \varkappa s\ 10^6$
K_2SO_4	2.64	688	8,8	182
"	"	916	16,0	242
$(NH_4)_2SO_4$	1,77	989	7,8	175
$CuSO_4$	3,60	433	18,0	156
$ZnSO_4$	3.40	425	18,0	145
"	"	358	10,0	122
$MgSO_4$	2,61	628	18,0	164
"	"	455	7,8	519
$Al_2(SO_4)_3$	2,71	383	18,0	104
$K_2Al_2(SO_4)_3$	2,617	479	15,0	125,3
"	"	496	16,0	129,7
$(NH_4)_2Al_2(SO_4)_3$	2,333	532	16,0	124,2
$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_3$	2,492	469	15,0	117,0
$K_2Cr_2(SO_4)_3$	2,472	469	17,0	116,1
"	"	445	15,0	110,0

Natürlich dürfen wir die C nur bei gleicher Temperatur vergleichen, (das specifische Gewicht ist vermuthlich nur so wenig mit der Temperatur variabel, dass man diese Variation vernachlässigen darf).

---

1) Man vergl. hierzu Pogg. Ann. 154. 1875. p. 237. Anm. 1.
2) C. R. 1872. 75. pag. 800.

Danach haben wir zuerst: Temperatur 18°

$CuSO_4$	C =	0,000156	
$ZnSO_4$		145	
$MgSO_4$		164	
	Mittel	0,000155	$1/3 = 52$
$Al_2(SO_4)_3$		0,000104	$1/2 = 52$
(K_2SO_4		0,000259	$1/5 = 52$)

Für die drei Salze $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$ besteht also nahezu die Beziehung:

$$\varkappa = C.v,$$

worin im Mittel für 18° $C = 0{,}000155$ ist.

Dass $ZnSO_4$ eine so bedeutende Abweichung zeigt, liegt wohl an der Unsicherheit der specifischen Gewichtsbestimmung. (Bei Gmelin-Kraut steht „ungefähr 3,40“).

Bildet man aus den Tabellen des Hrn. Kohlrausch für die Haloidsalze $\varkappa_{18}.s = C'$, so ergiebt sich:

$$\left.\begin{matrix} BaCl_2 \\ SrCl_2 \\ CaCl_2 \end{matrix}\right\} C' = 0{,}000296 \text{ für } 18^0 \qquad 1/2\ C' = 0{,}000148.$$

Es besteht also anscheinend die einfache Relation $2C(CuSO_4) = C'(BaCl_2)$.

Wenn auch die Werthe von C'_{18} für die Chloride nahezu constant sind, so zeigen sich doch auch einige Abstufungen in Gruppen, es ist nämlich ausser der obigen Gruppe (bei 18°)

$$\left.\begin{matrix} MgCl_2 \\ NaCl \end{matrix}\right\} C'_{18} = 0{,}000283$$

$$\left.\begin{matrix} KCl \\ NH_4Cl \end{matrix}\right\} C'_{18} = 0{,}000274$$

Für weitere Vergleichungen bietet Tabelle 3 die Möglichkeit $\varkappa$ für $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ für beliebige Temperaturen annähernd zu berechnen. So haben wir für 16°

$Zn\,SO_4$	$C_{16} = 0{,}000139$	$1/3 = 46{,}3$
$Cu\,SO_4$	151	$1/3 = 50{,}3$
$K_2\,SO_4$	242	$1/5 = 48{,}4$
$K_2Al_2(SO_4)_3$	130	$2/5 = 52{,}0$
$(NH_4)_2Al_2\,(SO_4)_3$	124	$2/5 = 49{,}6$

Ueberhaupt zeigt schon die Tabelle 5, dass für die Salzgruppe der Alaune das Gesetz der Proportionalität des specifischen Leitungsvermögens und des specifischen Volumen sich ziemlich gut bestätigt findet.

Zudem weist die obige Zusammenstellung wieder auf einfache Relationen zwischen den Constanten C für die Alaune, für K_2SO_4 und $CuSO_4$ hin.

Dass $C = \varkappa s$ für $(NH_4)_2SO_4$ und K_2SO_4 nahezu denselben Werth hat, soll die folgende Tabelle beweisen:

		Temperatur 7°,8.	
$(NH_4)_2\,SO_4$	0,000175	$1/5$	= 35,0
$K_2\,SO_4$	173	$1/5$	= 34,6
dazu: NH_4Cl	C = 0,000217	$1/6$	= 36,2
KCl	208	$1/6$	= 34,3

Das Resultat dieser allerdings noch sehr lückenhaften Untersuchung können wir nun dahin formuliren:

Für gewisse Salzgruppen ist das specifische galvanische Leitungsvermögen $\varkappa$ proportional dem speifischen Volumen des (wasserfreien) Salzes. Als solche Gruppen von Salzen, für welche der gleiche Proportionalitätsfactor gilt, sind constatirt:

1.	2.	3.
$BaCl_2$	$MgCl_2$	KCl
$SrCl_2$	$NaCl$	NH_4Cl
$CaCl_2$		

Diese drei Gruppen fasst Hr. Kohlrausch zu einer einzigen zusammen.

4.	5.	6.
$CuSO_4$	$K_2\,SO_4$	$K_2\,Al_2(SO_4)_4$
$MgSO_4$	$(NH_4)_2\,SO_4$	$(NH_4)_2\,Al_2(SO_4)_4$
$ZnSO_4$		

Zwischen den Werthen der Producte $\varkappa s$ (bei einer bestimmten Temperatur) bestehen für die Gruppen 1, 2, 3, 4, 5, 6 einfache Relationen, sie sind alle Multipla derselben Zahl.

Der Erwähnung werth scheint mir endlich noch folgende Bemerkung. Es ist nachgewiesen, dass für die Säuren HCl, HJ, HBr, HNO_3 Azt = const. ist. Nun ist aber nach dem Gesetze der Dampfdichten für Gase:

$\frac{A}{28{,}87}\ 0{,}001293 = s$ das specifische Gewicht bezogen auf Wasser, eliminirt man also oben A, so wird erhalten:

$$x_t . s = c$$

oder da $\frac{1}{s} = v$,

$$x^t = c.v,$$

wie früher für die Salze.

Man erhält für 18 ° die Werthe:

HCl	c = 0,00001447
HJ	1388
HBr	1429
HNO_3	1505

An dieser Tabelle ist besonders bemerkenswerth, dass sich ihr auch HNO_3 einfügt.

THESEN.

1.

Die bisher aufgestellten Theorien der Elasticität, welche von der Annahme von Kräften ausgehen, die in der Richtung der Verbindungslinie zwischen den kleinsten Theilen der Körper wirksam sind, stehen mit den experimentellen Thatsachen im Widerspruche.

2.

Die Molekularvolumina gewisser Gruppen von anorganischen Salzen sind innerhalb enger Grenzen constant.

3.

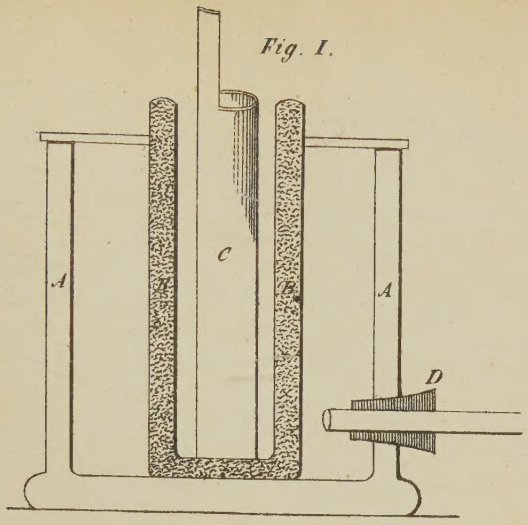
Die Anwendung des Stellenwerthprincipes zum Ziffernschreiben, worauf unser Zahlensystem basirt ist, ist eine indische Entdeckung und zwar des fünften Jahrhunderts nach Chr.: dass die Grundformen unserer Zahlzeichen denselben Ursprung haben, ist bisher nicht genügend bewiesen.

LEBENSLAUF.

Ich, Karl Gottfr. Heinr. Freund, bin geboren am 8. Octbr. 1854 zu Zeckerin bei Sonnewalde und bin der einzige Sohn des Amtmann Karl Freund zu Luckau, N.-L.; ich bin evangelischer Confession. Von Ostern 1863 an besuchte ich das Gymnasium zu Luckau und erlangte dort Ostern 1872 das Zeugniss der Reife. Von dieser Zeit an habe ich zuerst drei Semester an der königl. Universität Halle-Wittenberg, dann drei Semester an der grossherzogl. Hessischen Universität zu Giessen, von Ostern 1875 ab an der hiesigen königl. Universität mathematische, physicalische und naturwissenschaftliche Vorlesungen gehört, und zwar bei den Herren: Baltzer, G. Cantor, Cornelius, Dilthey, Dorn, Galle, Gordan, Grube, Haym, Heine, Heintz, Knoblauch, Kraus, Krause, O. E. Meyer, Pasch, Pernet, Reess, Römer, Rosanes, Schneider, Schröter, Thomae, Zöppritz. Zwei Semester war ich Mitglied des mathematischen Seminars unter Leitung des Hrn. Prof. Dr. Baltzer, eben so lange nahm ich an den Uebungen des physicalischen Seminars des Hrn. Prof. Dr. O. E. Meyer Theil und arbeitete ein Semester im physicalischen Institut unter der Anleitung der Herren Prof. DDr. Meyer und Dorn. Ausserdem habe ich einen zoologisch-mikroskopischen Cursus bei dem Hrn. Prof. Dr. Schneider durchgemacht und während mehrerer Semester die zoologischen Uebungen des Hrn. Prof Dr. Grube besucht.

Allen meinen hochverehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die mir zu Theil gewordene Anregung und Förderung aus, insbesondere bin ich den Herren Prof. Dr. O. E. Meyer und Prof. Dr. E. Dorn auch für die gütige Bereitwilligkeit, mit welcher dieselben mir die Mittel ihrer Institute zur Verfügung gestellt, zu grösstem Dank verpflichtet.

Fig. I.



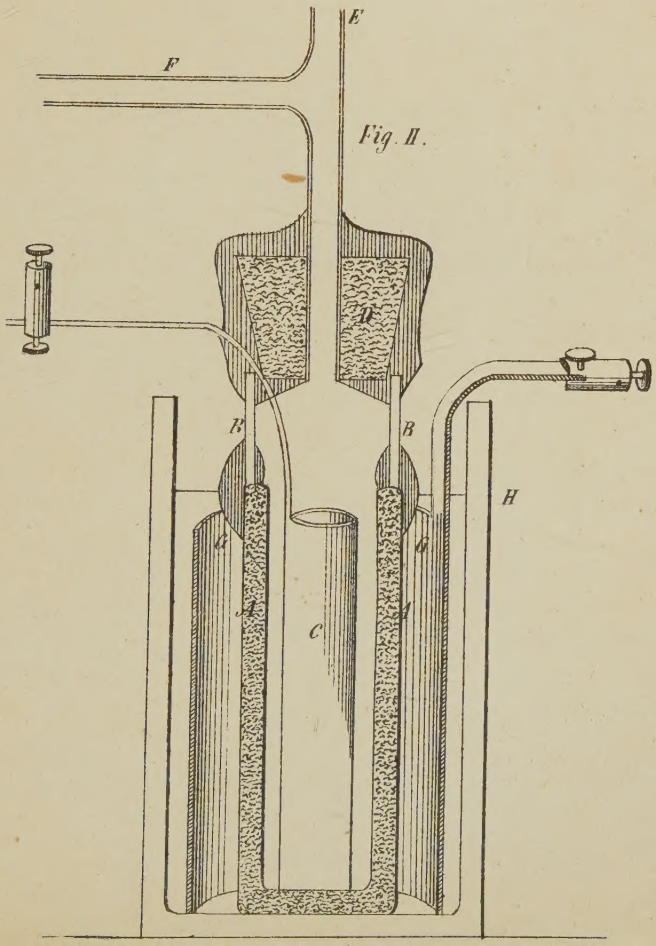
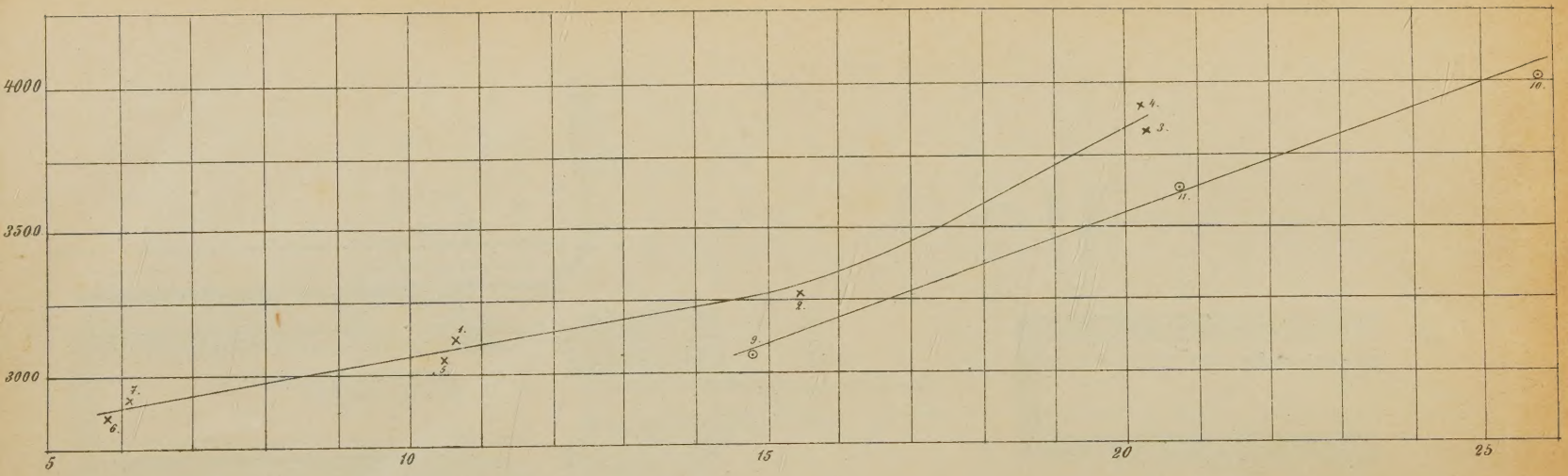


Fig. II.



Apparat I

Druckversuche mit $ZnSO_4$-Lösungen

Abscissen: Procentgehalt der Lösungen

Ordinaten: $\frac{Hka}{J}$ × (№ 1-7), ⊙ (№ 8-11)